

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際

528335

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004 年 4 月 1 日 (01.04.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/026937 A1

(51) 国際特許分類: C08G 18/66, C08L 75/08, 23/00

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/012069

(22) 国際出願日: 2003 年 9 月 22 日 (22.09.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2002-275062 2002 年 9 月 20 日 (20.09.2002) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三井武田
ケミカル株式会社 (MITSUI TAKEDA CHEMICALS,
INC.) [JP/JP]; 〒100-6009 東京都千代田区霞が関三
丁目 2 番 5 号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 松本 信介
(MATSUMOTO, Shinsuke) [JP/JP]; 〒299-0265 千葉
県袖ヶ浦市長浦 5 8 0-3 2 三井武田ケミカル株
式会社内 Chiba (JP). 国広 保 (KUNIHIRO, Tamotsu)

[JP/JP]; 〒299-0265 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0-3 2
三井武田ケミカル株式会社内 Chiba (JP). 伊藤 尚
登 (ITO, Hisato) [JP/JP]; 〒299-0265 千葉県袖ヶ浦
市長浦 5 8 0-3 2 三井武田ケミカル株式会社内
Chiba (JP). 熊木 高志 (KUMAKI, Takashi) [JP/JP]; 〒
299-0265 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0-3 2 三井武田
ケミカル株式会社内 Chiba (JP).

(74) 代理人: 鈴木 俊一郎 (SUZUKI, Shunichiro); 〒141-
0031 東京都品川区西五反田七丁目 1 3 番 6 号 五反
田山崎ビル 6 階 鈴木国際特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): CN, KR, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (DE, ES, FR, GB, IT,
NL).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される
各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: THERMOPLASTIC POLYMER, THERMOPLASTIC POLYMER COMPOSITION, ANTISTATIC AGENT, AND
RESIN COMPOSITION

(54) 発明の名称: 熱可塑性高分子化合物、熱可塑性高分子組成物、帯電防止剤および樹脂組成物

(57) Abstract: A thermoplastic polymer which is obtained by reacting a compound having a divalent organic group with a poly-
oxyalkylene diol obtained by addition-polymerizing an alkylene oxide with a urea compound of a specific structure which has a
value of refraction for a partial structure of from 14 to 35 and a dipole moment of from 2.5 to 5.5 D; and a thermoplastic polymer
composition which comprises the thermoplastic polymer and an inorganic salt of, e.g., an alkali metal. The thermoplastic polymer
composition is useful as an antistatic agent and is excellent not only in antistatic performance but in transparency.

(57) 要約: 部分構造屈折値が 1.4 ~ 3.5 の範囲にあり、双極子モーメントが 2.5 D ~ 5.5 D の範囲にある特
定の構造を有するウレア化合物にアルキレンオキシドを付加重合して得られるポリオキシアルキレンジオールと、
2 価の有機基を有する化合物とを反応させることによって得られる熱可塑性高分子化合物、およびこの熱可塑性高
分子化合物とアルカリ金属などの無機塩を含有する熱可塑性高分子組成物は、帯電防止剤として有用であり、優れた
帯電防止性能を示すとともに、透明性にも優れている。

WO 2004/026937 A1

明 細 書

熱可塑性高分子化合物、熱可塑性高分子組成物、
帯電防止剤および樹脂組成物

5

技術分野

本発明はウレア基を有する特定の構造単位と、オキシアルキレン基と、この
オキシアルキレン基と結合しうる2価の有機基とからなる繰り返し単位を有す
る熱可塑性高分子化合物に関する。また、本発明はこの熱可塑性高分子化合物
10 とアルカリ金属などの無機塩とを含有する熱可塑性高分子組成物に関する。さ
らに、この熱可塑性高分子化合物または熱可塑性高分子組成物を含有する帯電
防止剤、およびこの熱可塑性高分子化合物と各種樹脂とを含有する樹脂組成物
に関する。

15 背景技術

従来から、ポリオレフィンなどの熱可塑性樹脂に帯電防止性能を付与する方
法として、ポリエーテルエステルアミド等の帯電防止剤を練り込む方法が知ら
れている。しかしながら、この方法では、ポリエーテルエステルアミドを多量
に添加したり、ポリエーテルエステルアミドとポリオレフィンとの相溶性を向
20 上させるために多量の相溶化剤を添加する必要があった。

このため、少量の添加量で帯電防止性能を発現する帯電防止剤が検討されて
きた。特開2001-278985号公報には、ポリオレフィンブロックと親
水性ポリマーブロックとの繰り返し構造を有するブロックポリマーからなる帯
電防止剤が開示されている。この帯電防止剤は、ポリオレフィン樹脂に少量添

加することによって永久帯電防止性能を付与することができるが、透明性については不十分であった。

そこで、ポリオレフィンなどの熱可塑性樹脂に帯電防止性能を付与することができ、さらに透明性に優れた帯電防止剤の開発が望まれていた。

- 5 ところで、通常、ポリウレタン分野などで用いられるポリオキシアルキレンポリオールは、分子内に1個以上の活性水素を有する化合物に、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化セシウム、三級アミン、ホスファゼニウム化合物などの塩基性化合物を触媒としてアルキレンオキシドを付加重合することにより製造されている。原料としては、脂肪族アルコール類、芳香族アルコール
- 10 類、脂肪族アミン類、芳香族アミン類、カルボン酸類などが用いられている。たとえば、硬質ポリウレタン分野では、その樹脂強度の向上、イソシアネート類との反応活性の向上などの観点から、原料として、多官能アルコール類、芳香族アルコール類、芳香族アミン類などが選択され、また、界面活性剤の分野では、分子の親水性／親油性を制御する観点から、長鎖アルキルフェノール、
- 15 脂肪族カルボン酸類など極端に極性の異なる特殊な官能基を有する化合物が原料として選択される。このような原料にアルキレンオキシドの種類や量、および付加形態を制御して付加することによって、所望の物性のポリオキシアルキレンポリオールが製造されている。

- しかしながら、工業的に利用することができる、原料、アルキレンオキシド
- 20 の種類や量および付加形態の組み合わせには制限があり、所望の物性を有するポリオキシアルキレンポリオールを製造することが困難な場合があった。

一方、芳香族ジアミンに COCl_2 を反応させてベンゾイミダゾロンを製造する方法が知られている（大有機化学、15巻、p246、朝倉書店、1964年2月5日発行）。しかし、この方法と同様にして、ポリオキシアルキレン基

を有する芳香族ジアミンに COCl_2 を反応させて、ポリオキシアルキレン基を有するベンゾイミダゾロン誘導体を得ることは困難であった。

発明の目的

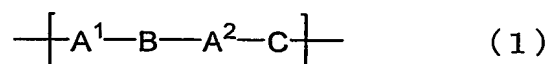
- 5 本発明は、上記のような従来技術に伴う問題を解決しようとするものであって、帯電防止剤として有用な熱可塑性高分子化合物、およびこの熱可塑性高分子化合物を含む熱可塑性高分子組成物を提供することを目的としている。

発明の開示

- 10 本発明者は、上記問題点を解決すべく鋭意研究し、ウレア基を有する特定の構造単位を含む繰り返し単位を含有する熱可塑性高分子化合物が、優れた帯電防止性能を長期にわたり安定して示すとともに、透明性に優れることを見出し、発明を完成するに至った。

すなわち、本発明に係る熱可塑性高分子化合物は、

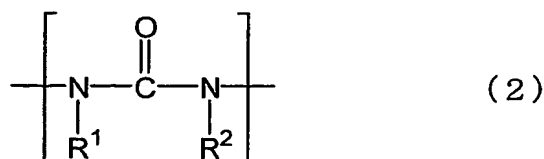
- 15 下記式 (1)



で表される繰り返し単位を有する、分子量が 3000 以上の熱可塑性高分子化合物であって、式 (1) 中において、

- (i) 構造単位 A^1 および A^2 は、オキシアルキレン基であり、同じであっても異なっているとしてもよく、
- 20

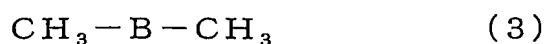
(ii) 構造単位 B は下記式 (2)



(式(2)中、 R^1 および R^2 は、それぞれ独立に炭素数1～20の炭化水素基を含む置換基であって、酸素原子、窒素原子を含んでもよく、また、 R^1 と R^2 とは互いに結合して環構造を形成してもよい。)

で表され、原子屈折値を用いて原子屈折の和として算出した部分構造屈折値が

5 14～35の範囲にある構造単位であり、かつ該構造単位Bが下記式(3)

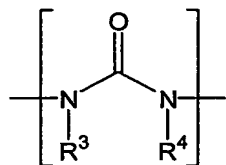


で表される化合物を形成した場合に該化合物の双極子モーメントが2.5D～5.5Dの範囲にあるような構造単位であり、

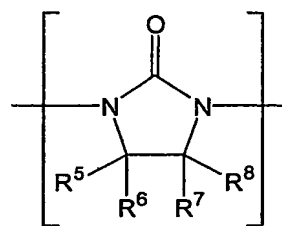
(iii) 構造単位Cは構造単位 A^1 および A^2 と結合することができる2価の有機
10 基である

ことを特徴としている。

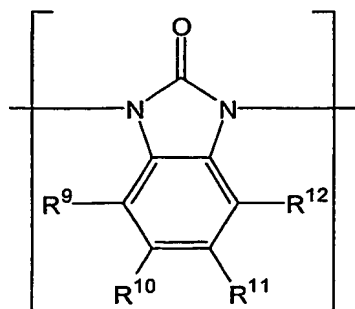
前記構造単位Bは、下記式(4)～(11)で表される構造単位から選択される少なくとも1種の構造単位を含有することが好ましい。



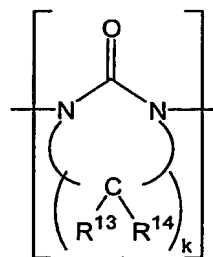
(4)、



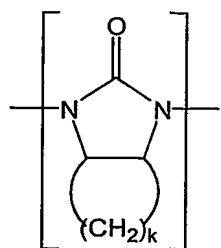
(5)、



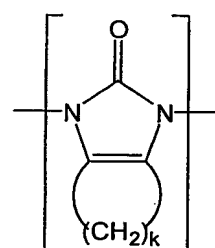
(6)、



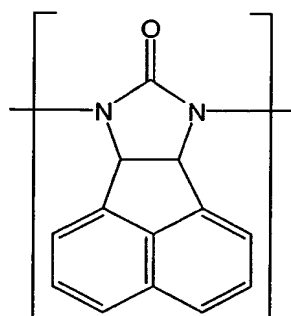
(7)、



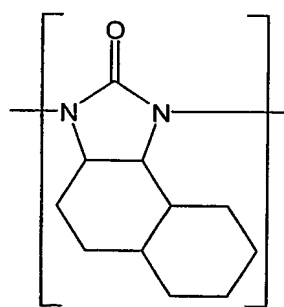
(8)、



(9)、



(10)、



(11)

(式(4)中、 R^3 および R^4 はそれぞれ独立に炭素数1～20の炭化水素基を含む置換基を表し、酸素原子、窒素原子を含んでもよく、式(5)中、 $R^5 \sim R^8$ はそれぞれ独立に水素原子または炭素数1～19の炭化水素基を含む置換基を表し、式(6)中、 $R^9 \sim R^{12}$ はそれぞれ独立に水素原子または炭素数1～17の炭化水素基を含む置換基を表し、式(7)中、 $R^{13} \sim R^{14}$ はそれぞれ独立に水素原子または炭素数1～19の炭化水素基を含む置換基を表し、式(7)～(9)中、 k は3または4を表す。)

10 前記熱可塑性高分子化合物は、前記式(1)で表される繰り返し単位と下記式(12)



で表される繰り返し単位とを有する共重合体であって、式(12)中、

15 構造単位Cは構造単位Dならびに前記式(1)中の構造単位 A^1 および A^2 と結合することができる2価の有機基であり、

構造単位Dは、炭素数1～20の炭化水素基を少なくとも1つ含み、数平均分子量100～4800の炭化水素系ジオール $\text{HO} \text{---} \text{D} \text{---} \text{OH}$ から得られる2

価の基である

ことが好ましい。

前記炭化水素系ジオール $\text{HO}-\text{D}-\text{OH}$ は、炭素数3～20の1価の炭化水素基を少なくとも2つ有する櫛型ジオールであることが好ましい。

- 5 前記構造単位Cは、ジイソシアネート化合物、ジカルボン酸、ジカルボン酸無水物、ジカルボン酸エステル、ジカルボン酸ジハロゲン化物、カーボネート化合物、ジオールおよびジオールの水酸基をハロゲンで置換したジハロゲン化物からなる群から選択される少なくとも1種の化合物から誘導される2価の基であることが好ましい。

- 10 本発明に係る熱可塑性高分子組成物は、前記熱可塑性高分子化合物とアルカリ金属の無機塩またはアルカリ土類金属の無機塩とを含有することを特徴としている。

本発明に係る帯電防止剤は前記熱可塑性高分子化合物または前記熱可塑性高分子組成物を含むことを特徴としている。

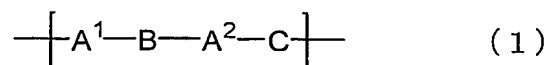
- 15 本発明に係る樹脂組成物は、前記熱可塑性高分子化合物または前記熱可塑性高分子組成物と、ポリオレフィン、エチレン酢酸ビニル共重合体、エチレン・(メタ)アクリル酸エチル共重合体またはエチレン・(メタ)アクリル酸共重合体とからなることを特徴としている。

- 20 前記樹脂組成物のヘイズと該組成物に含まれる熱可塑性高分子化合物以外の樹脂成分のヘイズとの差は5以下であることが好ましい。

発明を実施するための最良の形態

<熱可塑性高分子化合物>

本発明に係る熱可塑性高分子化合物は、下記式(1)



で表される繰り返し単位（以下、「繰り返し単位（a）」という。）を有し、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により測定されたポリスチレン換算の数平均分子量が3000以上の熱可塑性高分子化合物である。

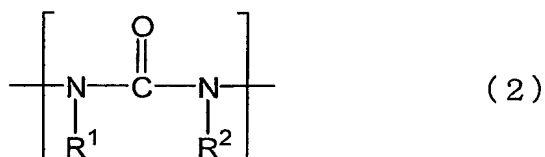
5 (i) 構造単位A¹およびA²

繰り返し単位（a）に含まれる構造単位A¹およびA²は、オキシアルキレン基であって、A¹およびA²は同じであっても異なってもよい。このオキシアルキレン基は、アルキレンオキシドから誘導される基であり、具体的には、後述する構造単位Bを有するウレア化合物H-B-Hにアルキレンオキシドを
10 付加重合して得られるポリオキシアルキレンジオールH-A¹-B-A²-Hにおいて形成される基A¹およびA²である。

本発明に用いることができるアルキレンオキシドは、たとえば、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、1, 2-ブチレンオキシド、2, 3-ブチレンオキシド、スチレンオキシド、グリシドール、シクロヘキセンオキシド、エピ
15 クロロヒドリン、エピブromoヒドリン、メチルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテルまたはフェニルグリシジルエーテル等のエポキシ化合物が挙げられる。これらのアルキレンオキシドのうち、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、1, 2-ブチレンオキシド、2, 3-ブチレンオキシドまたはスチレンオキシドが好ましく用いられ、より好ましくはエチレンオキシド、プロ
20 ピレンオキシドが用いられる。これらのアルキレンオキシドは、1種単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

(ii) 構造単位B

繰り返し単位（a）に含まれる構造単位Bは、下記式（2）



で表される構造単位である。式(2)中、 R^1 および R^2 は、それぞれ独立に炭素数1～20の炭化水素基を含む置換基である。炭素数1～20の炭化水素基としては、たとえば、炭素数1～20の鎖状または分岐状のアルキル基、炭素数1～20の鎖状または分岐状のアルケニル基、フェニル基および炭素数7～20のアラルキル基などが挙げられる。また、 R^1 および R^2 は、酸素原子、窒素原子を含んでいてもよく、さらに、互いに結合して環構造を形成してもよい。

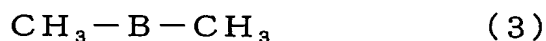
(部分構造屈折値)

本発明に係る熱可塑性高分子化合物に含まれる構造単位Bは、14～35の範囲にある部分構造屈折値を有する。ここで、部分構造屈折値とは、「溶剤ポケットブック」(有機合成化学協会編、オーム社、1971年発行)に記載の原子屈折値を用いて、原子屈折の和として計算される部分構造の屈折値である。

本発明において、構造単位Bの部分構造屈折値が上記範囲にあると、この構造単位Bを含む繰り返し単位(a)を有する熱可塑性高分子化合物を、熱可塑性樹脂、特にポリオレフィンに添加しても透明性を損なうことがない。

(双極子モーメント)

本発明に係る熱可塑性高分子化合物に含まれる構造単位Bは、この構造単位Bが下記式(3)



で表される化合物(以下、「化合物(b)」という。)を形成した場合にこの化合物(b)の双極子モーメントが2.5D～5.5D、好ましくは3.5D～4.5Dの範囲にあるような構造単位である。ここで、化合物(b)の双極子モー

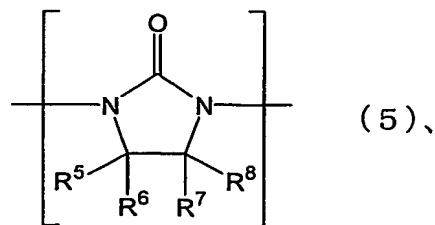
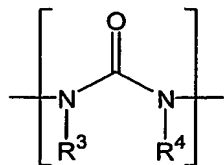
メントは、市販の半経験的分子軌道法プログラム（富士通社製、MOPAC 2002）を用いて計算される。このとき、計算手法としてはAM1を、分子の歪を許すしきい値としてGNORM=0.3を選択する。また、立体異性体での双極子を考慮して有効数字2桁で計算する。

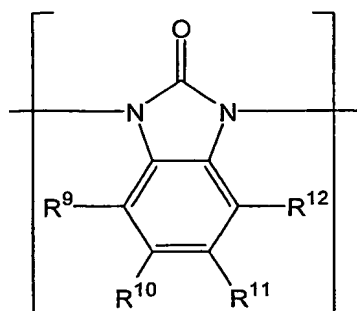
- 5 本発明において、化合物（b）の双極子モーメントが上記範囲にあると、構造単位Bを含む繰り返し単位（a）を有する熱可塑性高分子化合物を、熱可塑性樹脂、特にポリオレフィンに添加しても透明性を損なうことがない。また、このような熱可塑性高分子化合物は、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の無機塩を安定して保持することができるとともに、熱可塑性高分子化合物を含む組成物がこれらの無機塩を含有するものであっても優れた透明性を有する。
- 10

また、構造単位Bは、前記熱可塑性高分子化合物中に10～30重量%の割合で含まれることが好ましい。前記熱可塑性高分子化合物中に構造単位Bが上記範囲で含まれると、この熱可塑性高分子化合物を熱可塑性樹脂に添加してもヘイズの変化を抑制することができ、熱可塑性樹脂の透明性を保持することができる。

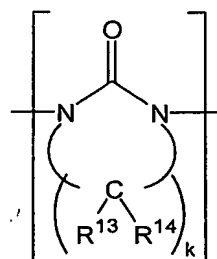
15

前記構造単位Bの具体例としては、たとえば、下記式（4）～（11）で表される構造単位が挙げられる。

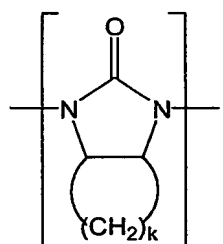




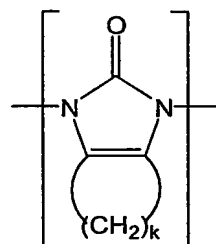
(6)、



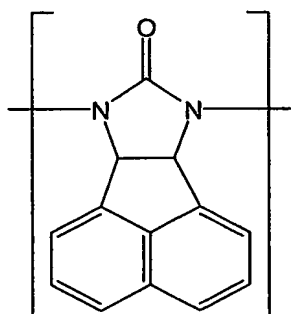
(7)、



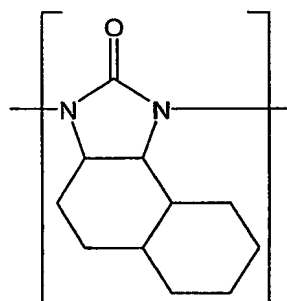
(8)、



(9)、



(10)、



(11)

式(4)中、 R^3 および R^4 はそれぞれ独立に炭素数1~20の炭化水素基を含む置換基を表す。炭素数1~20の炭化水素基としては、たとえば、炭素数1~20の鎖状または分岐状のアルキル基、炭素数1~20の鎖状または分岐状のアルケニル基、フェニル基および炭素数7~20のアラルキル基などが挙げられる。また、 R^3 および R^4 は酸素原子、窒素原子を含んでもよい。

式(5)中、 R^5 ~ R^8 はそれぞれ独立に水素原子または炭素数1~19の炭化水素基を含む置換基を表す。炭素数1~19の炭化水素基としては、たとえば、炭素数1~19の鎖状または分岐状のアルキル基、炭素数1~19の鎖状または分岐状のアルケニル基、フェニル基および炭素数7~19のアラルキル基などが挙げられる。

式(6)中、 $R^9 \sim R^{12}$ はそれぞれ独立に水素原子または炭素数1～17の炭化水素基を含む置換基を表す。炭素数1～17の炭化水素基、としては、たとえば、炭素数1～17の鎖状または分岐状のアルキル基、炭素数1～17の鎖状または分岐状のアルケニル基、フェニル基および炭素数7～17のアラルキル基などが挙げられる。

式(7)中、 $R^{13} \sim R^{14}$ はそれぞれ独立に水素原子または炭素数1～19の炭化水素基を含む置換基を表す。炭素数1～19の炭化水素基としては、たとえば、炭素数1～19の鎖状または分岐状のアルキル基、炭素数1～19の鎖状または分岐状のアルケニル基、フェニル基および炭素数7～19のアラルキル基などが挙げられる。

また、式(7)～(9)中、 k は3または4を表す。

本発明に係る熱可塑性高分子化合物中の構造単位Bは、2つの活性水素を有するウレア化合物 $H-B-H$ から誘導される。前記ウレア化合物は、2つの1級アミノ基とホスゲンとを反応させることによって得ることができる。2つの1級アミノ基とホスゲンとの反応は、1分子に1つの1級アミノ基を有するアミン化合物2分子とホスゲン1分子との反応であってもよいし、1分子に2つの1級アミノ基を有するアミン化合物1分子とホスゲン1分子との反応であってもよい。前者の反応により上記式(4)で表される構造単位Bを有するウレア化合物が得られ、後者の反応により上記式(5)～(11)で表される構造単位Bを有するウレア化合物が得られる。

1分子に1つの1級アミノ基を有するアミン化合物としては、たとえば、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、イソブチルアミン、sec-ブチルアミン、1,2-ジメチルプロピルアミン、ヘキシルアミン、2-エチルヘキシルアミン、アリルアミン、3-ペンチルアミン、イソア

ミルアミン、2-オクチルアミン、3-メトキシプロピルアミン、3-エトキシプロピルアミン、3-プロポキシプロピルアミン、3-イソプロポキシプロピルアミン、3-ブトキシプロピルアミン、3-イソブトキシプロピルアミン、2-エチルヘキシルオキシプロピルアミン、3-デシルオキシプロピルアミン、

5 3-ラウリルオキシプロピルアミン、3-ミリスチルオキシプロピルアミン、ジメチルアミノエチルアミン、ジエチルアミノエチルアミン、N, N-ジイソプロピルアミノエチルアミン、ジメチルアミノプロピルアミン、ジエチルアミノプロピルアミン、ジブチルアミノプロピルアミン、ジメチルアミノエトキシプロピルアミン、N-アミノエチルピペリジン、N-アミノエチル-4-ピペ

10 コリン、N-アミノプロピルピペリジン、N-アミノプロピル-2-ピペコリン、N-アミノプロピル-4-ピペコリン、N-アミノエチルモルホリン、4-アミノエチル-1-ブチルピペリジン、N-アミノピペコリン、N-アミノ-4-ピペコリン、ベンジルアミン、 α -フェネチルアミン、フェネチルアミン、p-メトキシフェネチルアミン、1-メチル-3-フェニルプロピルアミ

15 ン、N-ベンジル-3-アミノピロリジン、1-アミノ-4-メチルピペラジン、1-アミノ-4-シクロペンチルピペラジン、フルフリルアミン、2-アミノメチルピラジン、2-アミノピラジン、3-アミノピリジン、4-アミノピリジン、3-アミノメチルピリジン、4-アミノメチルピリジン、アニリン、2, 4-キシリジン、3, 4-キシリジン、o-トルイジン、m-トルイジン、

20 p-トルイジンなどが挙げられる。これらの化合物は1種単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

1分子に2つの1級アミノ基を有するアミン化合物としては、エチレンジアミン、1, 2-ジアミノプロパン、1, 3-ジアミノプロパン、1, 2-ジアミノ-2-メチルプロパン、1, 2-ジアミノブタン、1, 3-ジアミノ-2,

2-ジメチルプロパン、1, 2-ジアミノヘキサン、1, 2-ジアミノシクロヘキサン、1, 2-ジアミノシクロヘキサ-1-エン、1, 4-ジアミノブタン、2, 3-ジアミノトルエン、3, 4-ジアミノトルエン、1, 8-ジアミノナフタレン、1, 2-ジアミノデカリンなどが挙げられる。これらの化合物は1種単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

また、上記式(5)～(11)で表される構造単位以外の構造単位Bを誘導することができる、1分子に2つの1級アミノ基を有するアミン化合物として、3-(ジメチルアミノ)プロピルアミン、1, 2-ビス(3-アミノプロポキシ)エタン、1, 3-ビス(3-アミノプロポキシ)-2, 2-ジメチルプロパン、 α , ω -ビス(3-アミノプロピル)-ポリエチレングリコールエーテル、メチルイミノビスプロピルアミン、1, 4-(ビスアミノプロピル)ピペラジン、2, 3-ジアミノピリジン、4, 5-ジアミノピリミジン、1, 2-ジアミノシクロヘキサン、1, 10-ジアミノデカン、1, 12-ジアミノドデカン、1, 7-ジアミノヘプタン、1, 8-ジアミノオクタン、1, 5-ジアミノペンタン、9, 10-ジアミノフェナントレンなどが挙げられる。これらの化合物は1種単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

(iii) 構造単位C

繰り返し単位(a)に含まれる構造単位Cは、構造単位A¹およびA²と結合することができる2価の有機基である。この2価の有機基は、具体的には、ジイソシアネート化合物、ジカルボン酸、ジカルボン酸無水物、ジカルボン酸エステル、ジカルボン酸ジハロゲン化物、カーボネート化合物、ジオール、ジオールの水酸基をハロゲンで置換したジハロゲン化物などの2価の有機基を有する化合物から誘導される基である。

ジイソシアネート化合物としては、たとえば、1, 6-ジイソシアナトヘキ

サン (HDI) などの脂肪族ジイソシアネート化合物; 2, 5-または2, 6-ビスイソシアナトメチルービシクロ[2. 2. 1]ヘプタン (NBDI)、3, 3, 5-トリメチルー1-イソシアナト-5-イソシアナトメチルシクロヘキサン (IPDI)、1, 6-ビスイソシアナトメチルシクロヘキサン (H₆-XDI)、ビス (4, 4'-イソシアナトシクロヘキシル) メタン (H₁₂-MDI) などの脂環族ジイソシアネート化合物; 4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアナート (4, 4'-MDI)、2, 4'-ジフェニルメタンジイソシアナート (2, 4'-MDI)、2, 4-トルエンジイソシアナート (2, 4-TDI)、2, 6-トルエンジイソシアナート (2, 6-TDI) およびこれらの2
10 量体、3量体または多量体、あるいはそれらの混合物である粗製TDIまたは粗製MDI、ならびにこれらの混合物、および1, 5-ナフタレンジイソシアネート (1, 5-NDI)、1, 6-ビスイソシアナトメチルベンゼン (XDI) などの芳香族ジイソシアネート化合物を挙げることができる。

ジカルボン酸およびジカルボン酸無水物としては、たとえば、ブラシル酸、
15 セバシン酸、アジピン酸、グルタル酸、フマル酸、マレイン酸、コハク酸、イタコン酸、マロン酸、シュウ酸、シトラコン酸、3, 3'-ジチオプロピオン酸、3, 3'-チオジプロピオン酸、無水イタコン酸、無水マレイン酸、無水コハク酸、無水シトラコン酸、ヘキサヒドロフタル酸無水物、無水エンドメチレンテトラヒドロフタル酸、メチルエンドメチレンテトラヒドロフタル酸無水
20 物、メチルテトラヒドロ無水フタル酸などの脂肪族ジカルボン酸や、テレフタル酸、フタル酸、無水フタル酸、イソフタル酸、1, 4-ナフタレンジカルボン酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸などの芳香族ジカルボン酸などのほか、2, 3-ピラジンジカルボン酸、2, 3-ピリジンジカルボン酸が挙げられる。

ジカルボン酸エステルとしては、たとえば、ブラシル酸ジメチル、セバシン

酸ジメチル、セバシン酸ジエチル、アジピン酸ジメチル、アジピン酸ジエチル、
コハク酸ジエチル、シュウ酸ジメチル、シュウ酸ジエチル、マレイン酸ジメチ
ル、マレイン酸ジエチル、フマル酸ジメチル、フマル酸ジエチル、マロン酸ジ
エチル、マロン酸ジメチルなどの脂肪族カルボン酸エステルや、
5 ジアリル、イソフタル酸ジメチル、イソフタル酸ジアリル、テレフタル酸ジメ
チル、テレフタル酸ジアリル、2, 6-ナフタレンジカルボン酸ジメチルなど
の芳香族ジカルボン酸エステルなどが挙げられる。

ジカルボン酸ジハロゲン化物としては、たとえば、セバシン酸クロライド、
アジピン酸クロライド、コハク酸クロライド、フマル酸クロライド、などの脂
10 肪族ジカルボン酸ジハロゲン化物や、*o*-フタル酸クロライド、イソフタル酸ク
ロライド、テレフタル酸クロライドなどの芳香族ジカルボン酸ジハロゲン化物
が挙げられる。

カーボネート化合物としては、たとえば、ジメチルカーボネート、ジエチル
カーボネートが挙げられ、アルコールと反応してカーボネート基を形成する化
15 合物としては、ホスゲンが挙げられる。

ジオールとしては、たとえば、エチレングリコール、プロピレングリコール、
ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、1, 3-プロパンジオール、
1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、
1, 4-シクロヘキサジオール、およびそれらを開始剤とした数平均分
20 子量2000以下のポリプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポ
リテトレメチレンエーテルグリコールなどが挙げられ、ジオールの水酸基をハ
ロゲンで置換したジハロゲン化物としては、前記ジオールの水酸基を塩素、臭
素などのハロゲンで置換したもの、たとえば、1, 2-ジクロロエタン、1,
2-ジクロロプロパン、ビス(2-クロロエチル)エーテル、ビス(3-クロ

ロプロピル) エーテル、1, 3-ジクロロプロパン、1, 3-ジクロロブタン、
1, 4-ジクロロブタン、1, 6-ジクロロヘキサン、1, 4-ジクロロシク
ロヘキサン、前記ポリプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリ
テトレメチレンエーテルグリコールなど水酸基を塩素で置換したハロゲン化
5 物；1, 2-ジブロモエタン、1, 2-ジブロモプロパン、ビス(2-ブロモ
エチル) エーテル、ビス(3-ブロモプロピル) エーテル、1, 3-ジブロモ
プロパン、1, 3-ジブロモブタン、1, 4-ジブロモブタン、1, 6-ジブ
ロモヘキサン、1, 4-ジブロモシクロヘキサン、前記ポリプロピレングリコ
ール、ポリエチレングリコール、ポリテトレメチレンエーテルグリコールなど
10 水酸基を臭素で置換したハロゲン化物などが挙げられる。

<熱可塑性高分子化合物の製造方法>

本発明に係る熱可塑性高分子化合物は、前記ウレア化合物 $H-B-H$ に前記
アルキレンオキシドを付加重合させることによってポリオキシアルキレンジ
オール $H-A^1-B-A^2-H$ を形成した後、このポリオキシアルキレンジオール
15 と前記2価の有機基を有する化合物とを反応させることによって製造すること
ができる。前記ポリオキシアルキレンジオール(ポリオキシアルキレンポリ
オール)は下記の方法により製造することができる。

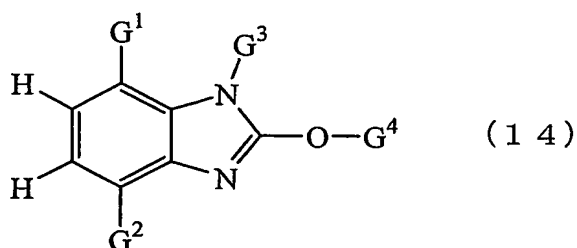
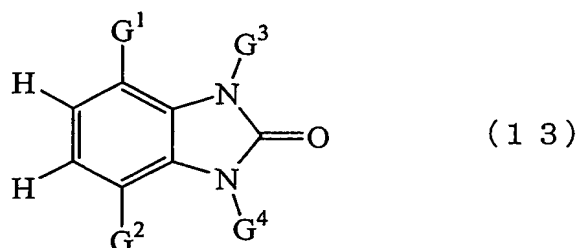
(ポリオキシアルキレンポリオールおよびその製造方法)

本発明に用いられるポリオキシアルキレンポリオール(ポリオキシアルキ
20 レンジオール)およびその製造方法を、出発物質として分子内に芳香環とウレア
基とを有する特定の構造の活性水素化合物(ウレア化合物)を用いる場合を例
に説明するが、出発物質はこの活性水素化合物に限定されるものではない。

まず、ポリオキシアルキレンポリオールおよびその製造方法の概要を説明す
る。

本発明に用いられるポリオキシアルキレンポリオール製造方法は、

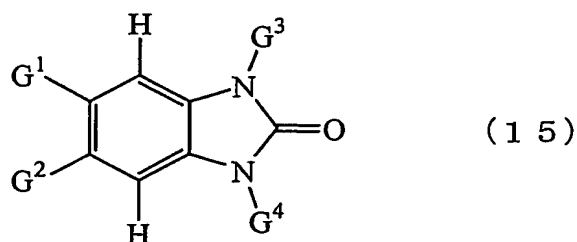
(A) 下記式 (13) および/または (14)

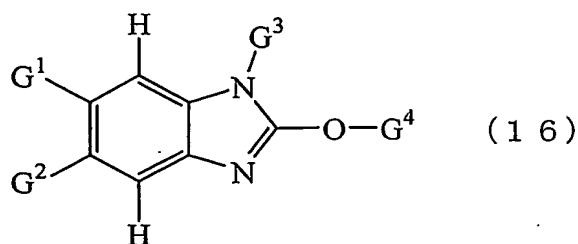


- 5 (式 (13) および (14) 中、 G^1 および G^2 は、それぞれ独立に、H あるいは炭素数 1 ~ 20 の鎖状または環状の炭化水素基を表す。ただし、 G^1 および G^2 は同時に H ではない。 G^3 は、H または $-(R^{21}O)_i-H$ を表し、 G^4 は、H または $-(R^{22}O)_j-H$ を表す。 G^3 および G^4 は同じであっても異なってもよい。 R^{21} および R^{22} は、それぞれ独立に、 $-C_2H_4-$ 、 $-C_3H_6-$ 、
10 $-C_4H_8-$ および $-CH_2-CHPh-$ からなる群から選択される少なくとも 1 種の鎖状または分岐状の有機基である。 i および j は、それぞれ独立に、自然数を表す。)

で表される化合物群と、

(B) 下記式 (15) および/または (16)





(式(15)および(16)中、 G^1 および G^2 は、それぞれ独立に、Hあるいは炭素数1～20の鎖状または環状の炭化水素基を表す。ただし、 G^1 および G^2 は同時にHではない。 G^3 は、Hまたは $-(R^{21}O)_i-H$ を表し、 G^4 は、
 5 Hまたは $-(R^{22}O)_j-H$ を表す。 G^3 および G^4 は同じであっても異なってもよい。 R^{21} および R^{22} は、それぞれ独立に、 $-C_2H_4-$ 、 $-C_3H_6-$ 、 $-C_4H_8-$ および $-CH_2-CHPh-$ からなる群から選択される少なくとも1種の鎖状または分岐状の有機基である。 i および j は、それぞれ独立に、自然数を表す。)

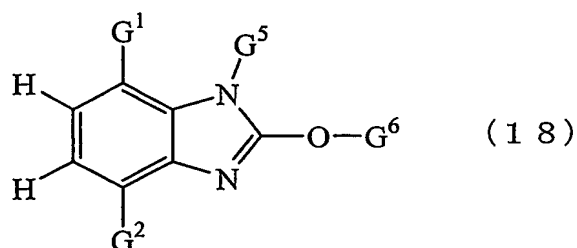
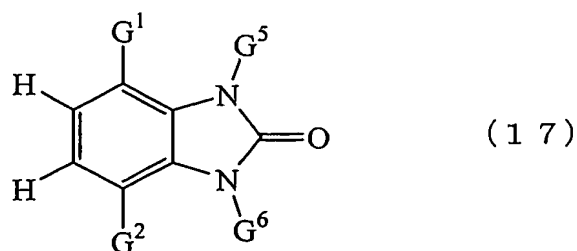
10 で表される化合物群

との混合物からなる出発物質と、アルキレンオキサイドとを反応させることが好ましい。

前記出発物質は、上記式(13)で表される化合物および／または上記式(15)で表される化合物を出発物質全量に対して合計10重量%以上含有することが好ましい。また、前記混合物中の化合物群(A)と(B)との重量比(A/B)は、1/99～99/1の範囲にあることが好ましい。

本発明に用いられるポリオキシアルキレンポリオールは、上記製造方法により得られるポリオキシアルキレンポリオールであって、水酸基価が10～500mg KOH/gの範囲にあることが好ましい。

20 また、本発明に用いられるポリオキシアルキレンポリオールは、
 (C) 下記式(17)および／または(18)

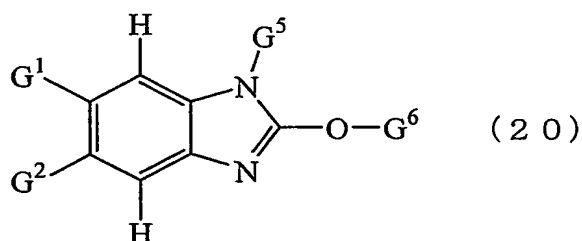
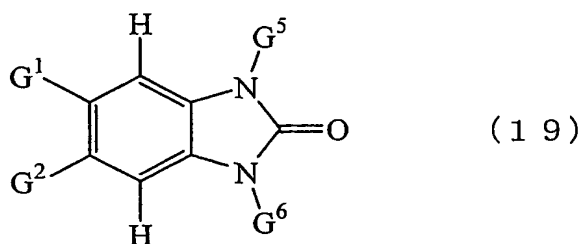


(式(17)および(18)中、 G^1 および G^2 は、それぞれ独立に、Hあるいは炭素数1～20の鎖状または環状の炭化水素基を表す。ただし、 G^1 および

5 G^2 は同時にHではない。 G^5 は、H、 $-(R^{23}O)_m-H$ および $-(R^{21}O)_i-$
 $-(R^{23}O)_m-H$ からなる群から選択される1種の原子または置換基であり、
 G^6 は、H、 $-(R^{24}O)_n-H$ および $-(R^{22}O)_j-$
 $-(R^{24}O)_n-H$ からなる群から選択される1種の原子または置換基である。 $-(R^{21}O)_i-$ および
 $-(R^{22}O)_j-$ は、出発物質由来の置換基を表す。 G^5 および G^6 は、同じ

10 であっても異なってもよいが、同時にHではない。 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} および
 R^{24} は、それぞれ独立に、 $-C_2H_4-$ 、 $-C_3H_6-$ 、 $-C_4H_8-$ および
 $CH_2-CHPh-$ からなる群から選択される少なくとも1種の鎖状または分岐状の有機基である。 i 、 j 、 m および n は、それぞれ独立に、自然数を表す。)で表される化合物群と、

15 (D) 下記式(19)および/または(20)



(式(19)および(20)中、 G^1 および G^2 は、それぞれ独立に、Hあるいは炭素数1～20の鎖状または環状の炭化水素基を表す。ただし、 G^1 および

5 G^2 は同時にHではない。 G^5 は、H、 $-(R^{23}O)_m-H$ および $-(R^{21}O)_i-$
 $-(R^{23}O)_m-H$ からなる群から選択される1種の原子または置換基であり、
 G^6 は、H、 $-(R^{24}O)_n-H$ および $-(R^{22}O)_j-$
 $-(R^{24}O)_n-H$ からなる群から選択される1種の原子または置換基である。 $-(R^{21}O)_i-$ および
 $-(R^{22}O)_j-$ は、出発物質由来の置換基を表す。 G^5 および G^6 は、同じ

10 であっても異なってもよいが、同時にHではない。 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} および
 R^{24} は、それぞれ独立に、 $-C_2H_4-$ 、 $-C_3H_6-$ 、 $-C_4H_8-$ および
 $CH_2-CHPh-$ からなる群から選択される少なくとも1種の鎖状または分岐状の有機基である。 i 、 j 、 m および n は、それぞれ独立に、自然数を表す。)

で表される化合物群

15 との混合物からなるポリオキシアルキレンポリオールであって、

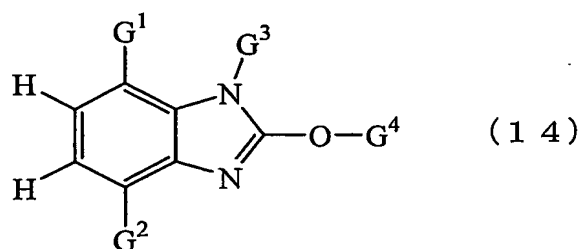
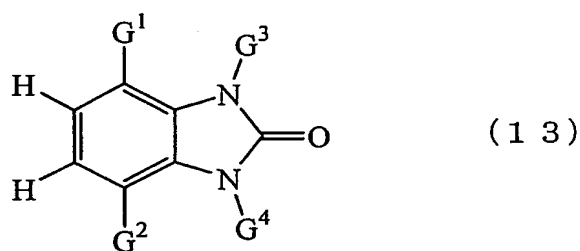
水酸基価が10～500mg KOH/gの範囲にあることが好ましい。

前記混合物中の化合物群(C)と(D)との重量比(C/D)は1/99～99/1の範囲にあることが好ましい。

次に、ポリオキシアルキレンポリオールおよびその製造方法をより詳細に説明する。

(出発物質)

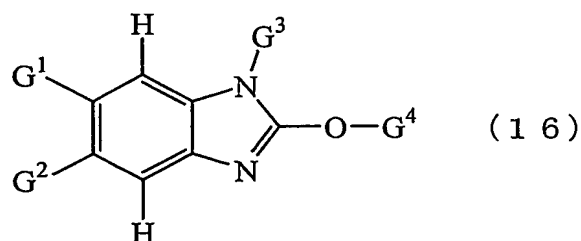
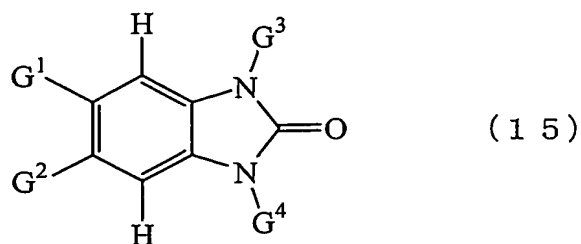
本発明で用いられる出発物質は、分子内に芳香環とウレア基とを有する特定
5 の構造の活性水素化合物からなり、(A) 下記式 (13) および／または (14)



(式 (13) および (14) 中、 G^1 および G^2 は、それぞれ独立に、H あるいは炭素数 1～20 の鎖状または環状の炭化水素基を表す。ただし、 G^1 および
10 G^2 は同時に H ではない。 G^3 は、H または $-(R^{21}O)_i-H$ を表し、 G^4 は、H または $-(R^{22}O)_j-H$ を表す。 G^3 および G^4 は同じであっても異なってもよい。 R^{21} および R^{22} は、それぞれ独立に、 $-C_2H_4-$ 、 $-C_3H_6-$ 、 $-C_4H_8-$ および $-CH_2-CHPh-$ からなる群から選択される少なくとも 1 種の鎖状または分岐状の有機基である (本明細書において、Ph はフェニル
15 基を表す。))。i および j は、それぞれ独立に、自然数を表す。)

で表される化合物群と、

(B) 下記式 (15) および／または (16)



(式(15)および(16)中、 G^1 および G^2 は、それぞれ独立に、Hあるいは炭素数1～20の鎖状または環状の炭化水素基を表す。ただし、 G^1 および

5 G^2 は同時にHではない。 G^3 は、Hまたは $-(R^{21}O)_i-H$ を表し、 G^4 は、Hまたは $-(R^{22}O)_j-H$ を表す。 G^3 および G^4 は同じであっても異なってもよい。 R^{21} および R^{22} は、それぞれ独立に、 $-C_2H_4-$ 、 $-C_3H_6-$ 、 $-C_4H_8-$ および $-CH_2-CHPh-$ からなる群から選択される少なくとも

10 1種の鎖状または分岐状の有機基である。 i および j は、それぞれ独立に、自然数を表す。)

で表される化合物群との混合物からなる。

前記出発物質の分子量は、148～450が好ましく、より好ましくは148～280、さらに好ましくは148～220の範囲にあることが望ましい。

また、前記出発物質は、上記式(13)で表される化合物および／または上

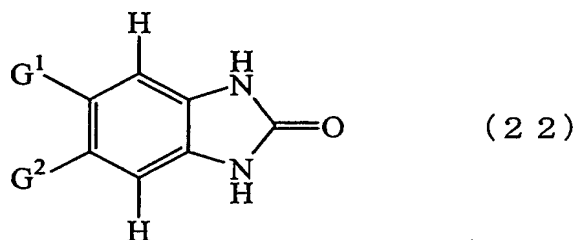
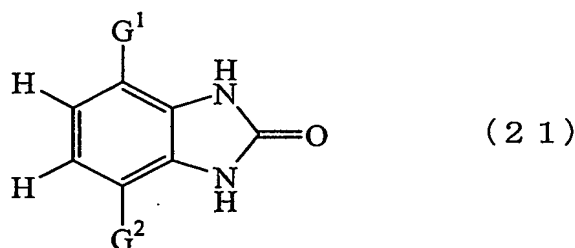
15 記式(15)で表される化合物を、出発物質全量に対して、通常合計10重量%以上、好ましくは20～100%、より好ましくは50～100%含有することが望ましい。

前記混合物中の化合物群(A)と(B)との重量比(A/B)は、好ましく

は1/99～99/1、より好ましくは25/75～75/25、さらに好ましくは35/65～65/35の範囲にあることが望ましい。

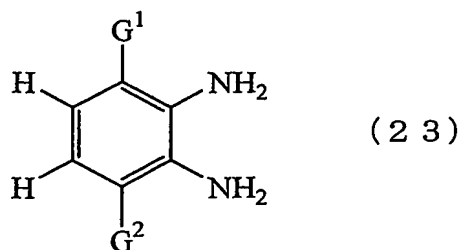
上記式(13)～(16)で表される化合物の製造方法は、特に限定されないが、たとえば、以下の方法により得ることができる。

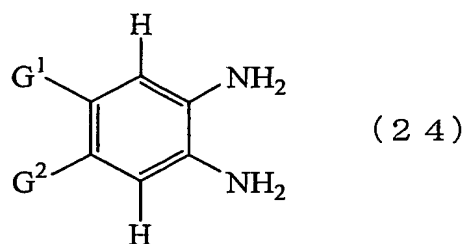
- 5 (1) 上記式(13)～(16)において G^3 および G^4 がともにHの場合
 上記式(13)～(16)において G^3 および G^4 がともにHである化合物のうち、下記式(21)および(22)



- 10 (式(21)および(22)中、 G^1 および G^2 は、それぞれ独立に、Hあるいは炭素数1～20の鎖状または環状の炭化水素基を表す。ただし、 G^1 および G^2 は同時にHではない。)

で表されるベンゾイミダゾロン誘導体は、それぞれ下記式(23)および(24)





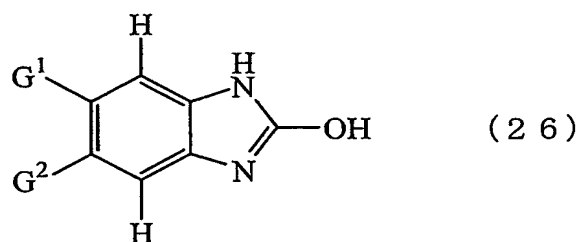
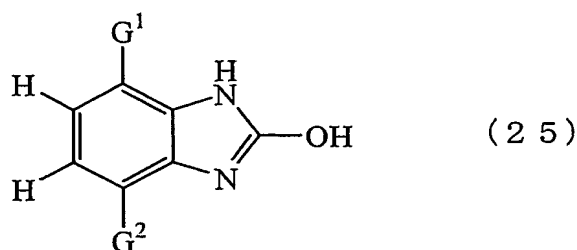
(式 (2 3) および (2 4) 中、 G^1 および G^2 は、それぞれ独立に、H あるいは炭素数 1 ～ 2 0 の鎖状または環状の炭化水素基を表す。ただし、 G^1 および G^2 は同時に H ではない。)

- 5 で表される芳香族ジアミンに COCl_2 または尿素を作用させる方法 (大有機化学、15 巻、p 246、朝倉書店、1964 年 2 月 5 日発行)、あるいは該芳香族ジアミンの塩酸塩に COCl_2 、ウレタンまたは尿素を作用させる方法 (大有機化学、15 巻、p 246、朝倉書店、1964 年 2 月 5 日発行) により、得ることができる。
- 10 上記式 (2 3) で表される芳香族ジアミンとしては、好ましくは 2, 3-ジアミノトルエンが挙げられ、上記式 (2 4) で表される芳香族ジアミンとしては、好ましくは 3, 4-ジアミノトルエンが挙げられる。上記式 (2 3) および (2 4) で表される芳香族ジアミンは、それぞれ単独で用いてもよく、混合して用いてもよい。
- 15 好ましい製造方法は、たとえば、上記式 (2 3) または (2 4) で表される化合物の塩酸塩を水に溶解した後、 COCl_2 と反応させる方法が挙げられる。この際、前記化合物と COCl_2 とを効率よく反応させるために、反応温度は室温付近であることが好ましく、発生する塩酸と未反応の COCl_2 を除去するために、 COCl_2 とともに NaOH 水溶液を同時に添加して、pH を 3 ～
- 20 4 程度に調整することが好ましい。pH を 3 ～ 4 程度に調整することによって、反応の進行と、副生成物および未反応の COCl_2 の除去とを同時に行うこと

ができる。通常得られるベンゾイミダゾロン誘導体は水に不溶であり、ろ過等により容易に分離することができる。

上記式(13)～(16)において G^3 および G^4 がともにHである化合物のうち、下記式(25)および(26)

5



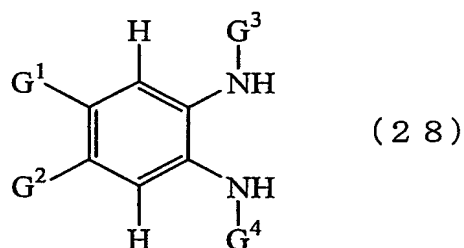
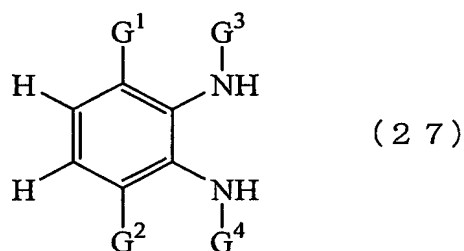
(式(25)および(26)中、 G^1 および G^2 は、それぞれ独立に、Hあるいは炭素数1～20の鎖状または環状の炭化水素基を表す。ただし、 G^1 および G^2 は同時にHではない。)

- 10 2-オキシベンゾイミダゾール誘導体は、それぞれ上記式(21)および(22)の互変異性体として得ることができる。

通常、ベンゾイミダゾロン誘導体とその互変異性体の2-オキシベンゾイミダゾール誘導体とは混合物として得られる。該ベンゾイミダゾロン誘導体およびその互変異性体の2-オキシベンゾイミダゾール誘導体は、本発明に用いられる出発物質として、混合された形態で用いてもよく、分離して単独で用いてもよい。

(2) 上記式(13)～(16)において G^3 および G^4 が同時にHではない場合

上記式 (13) および (15) で表される化合物は、それぞれ上記式 (23) および (24) で表される芳香族ジアミンにアルキレンオキシドを付加させ、下記式 (27) および (28)



5

(式 (27) および (28) 中、 G^1 および G^2 は、それぞれ独立に、H あるいは炭素数 1 ~ 20 の鎖状または環状の炭化水素基を表す。ただし、 G^1 および G^2 は同時に H ではない。 G^3 は、H または $-(R^{21}O)_i-H$ を表し、 G^4 は、H または $-(R^{22}O)_j-H$ を表す。 G^3 および G^4 は、同じであっても異なっているてもよいが、同時に H ではない。 R^{21} および R^{22} は、それぞれ独立に、 $-C_2H_4-$ 、 $-C_3H_6-$ 、 $-C_4H_8-$ および $-CH_2-CHPh-$ からなる群から選択される少なくとも 1 種の鎖状または分岐状の有機基である。 i および j は、それぞれ独立に、自然数を表す。)

で表されるオキシアルキレン基を有する芳香族ジアミン誘導体を調製し、該芳香族ジアミン誘導体に $COCl_2$ 等を作用させることにより、得ることができる。

しかし、上記式 (27) および (28) 中の i または j が 2 以上の芳香族ジアミン誘導体を調製しようとした場合、通常、該芳香族ジアミン誘導体中のア

ミノ基の少なくとも1つが3級アミンとなる。この3級アミンを有するジアミンは、 COC1_2 等と反応して閉環することが困難である。したがって、上記方法では、上記式(27)および(28)中の*i*および*j*が1であるベンゾイミダゾロン誘導体を調製することが好ましい。

- 5 また、上記式(13)～(16)において、 G^3 および G^4 が同時にHではない化合物は、本発明に用いられるポリオキシアルキレンポリオール製造方法によっても得ることができる。すなわち、本発明に用いることができる出発物質にアルキレンオキシドを付加させることによって得られるポリオキシアルキレンポリオールを再び出発物質として用いることができ、該ポリオキシアルキレンポリオールの水酸基価は特に限定されない。
- 10

- 上記式(13)で表される化合物としては、たとえば、4-メチル-2(3H)-ベンゾイミダゾロン、4-メチル-1,3-ジヒドロ-1-(2-ヒドロキシエチル)-2H-ベンゾイミダゾール-2-オン、4-メチル-1,3-ジヒドロ-1,3-ビス(2-ヒドロキシエチル)-2H-ベンゾイミダゾール-2-オン、4-メチル-1,3-ジヒドロ-1-(2-ヒドロキシプロピル)-2H-ベンゾイミダゾール-2-オン、4-メチル-1,3-ジヒドロ-1,3-ビス(2-ヒドロキシプロピル)-2H-ベンゾイミダゾール-2-オン、4-メチル-1,3-ジヒドロ-1-(2-ヒドロキシ-2-フェニルエチル)-2H-ベンゾイミダゾール-2-オン、4-メチル-1,3-ジヒドロ-1,3-ビス(2-ヒドロキシ-2-フェニルエチル)-2H-ベンゾイミダゾール-2-オン、4-メチル-1,3-ジヒドロ-1-(2-ヒドロキシブチル)-2H-ベンゾイミダゾール-2-オン、4-メチル-1,3-ジヒドロ-1,3-ビス(2-ヒドロキシブチル)-2H-ベンゾイミダゾール-2-オン、4-メチル-1,3-ジヒドロ-1-(2,3-ジヒドロ
- 15
- 20

キシプロピル) - 2H-ベンゾイミダゾール-2-オン、4-メチル-1, 3-ジヒドロ-1, 3-ビス(2, 3-ジヒドロキシプロピル) - 2H-ベンゾイミダゾール-2-オンなどが挙げられ、さらに、これらの化合物の水酸基にオキシアルキレン基が付加したジオールなどのポリオールも挙げられる。

- 5 上記式(14)で表される化合物としては、たとえば、4-メチル-2, 3-ジヒドロ-1H-ベンゾイミダゾール-2-オール、4-メチル-2, 3-ジヒドロ-1-(2-ヒドロキシエチル)-1H-ベンゾイミダゾール-2-オール、4-メチル-2, 3-ジヒドロ-1, 3-ビス(2-ヒドロキシエチル)-1H-ベンゾイミダゾール-2-オール、4-メチル-2, 3-ジヒドロ-1-(2-ヒドロキシプロピル)-1H-ベンゾイミダゾール-2-オール、4-メチル-2, 3-ジヒドロ-1, 3-ビス(2-ヒドロキシプロピル)-1H-ベンゾイミダゾール-2-オール、4-メチル-2, 3-ジヒドロ-1-(2-ヒドロキシ-2-フェニルエチル)-1H-ベンゾイミダゾール-2-オール、4-メチル-2, 3-ジヒドロ-1, 3-ビス(2-ヒドロキシ-2-フェニルエチル)-1H-ベンゾイミダゾール-2-オール、4-メチル-2, 3-ジヒドロ-1-(2-ヒドロキシブチル)-1H-ベンゾイミダゾール-2-オール、4-メチル-2, 3-ジヒドロ-1, 3-ビス(2-ヒドロキシブチル)-1H-ベンゾイミダゾール-2-オール、4-メチル-2, 3-ジヒドロ-1-(2, 3-ジヒドロキシプロピル)-1H-ベンゾイミダゾール-2-オール、4-メチル-2, 3-ジヒドロ-1, 3-ビス(2, 3-ジヒドロキシプロピル)-1H-ベンゾイミダゾール-2-オールなどが挙げられ、さらに、これらの化合物の水酸基にオキシアルキレン基が付加したジオールなどのポリオールも挙げられる。
- 10
- 15
- 20

上記式(15)で表される化合物としては、たとえば、5-メチル-2(3

H) -ベンゾイミダゾロン、5-メチル-1, 3-ジヒドロ-1- (2-ヒドロキシエチル) -2H-ベンゾイミダゾール-2-オン、5-メチル-1, 3-ジヒドロ-1, 3-ビス (2-ヒドロキシエチル) -2H-ベンゾイミダゾール-2-オン、5-メチル-1, 3-ジヒドロ-1- (2-ヒドロキシプロピル) -2H-ベンゾイミダゾール-2-オン、5-メチル-1, 3-ジヒドロ-1, 3-ビス (2-ヒドロキシプロピル) -2H-ベンゾイミダゾール-2-オン、5-メチル-1, 3-ジヒドロ-1- (2-ヒドロキシ-2-フェニルエチル) -2H-ベンゾイミダゾール-2-オン、5-メチル-1, 3-ジヒドロ-1, 3-ビス (2-ヒドロキシ-2-フェニルエチル) -2H-ベンゾイミダゾール-2-オン、5-メチル-1, 3-ジヒドロ-1- (2-ヒドロキシブチル) -2H-ベンゾイミダゾール-2-オン、5-メチル-1, 3-ジヒドロ-1, 3-ビス (2-ヒドロキシブチル) -2H-ベンゾイミダゾール-2-オン、5-メチル-1, 3-ジヒドロ-1- (2, 3-ジヒドロキシプロピル) -2H-ベンゾイミダゾール-2-オン、5-メチル-1, 3-ジヒドロ-1, 3-ビス (2, 3-ジヒドロキシプロピル) -2H-ベンゾイミダゾール-2-オンなどが挙げられ、さらに、これらの化合物の水酸基にオキシアルキレン基が付加したジオールなどのポリオールも挙げられる。

上記式 (16) で表される化合物としては、たとえば、5-メチル-2, 3-ジヒドロ-1H-ベンゾイミダゾール-2-オール、5-メチル-2, 3-ジヒドロ-1- (2-ヒドロキシエチル) -1H-ベンゾイミダゾール-2-オール、5-メチル-2, 3-ジヒドロ-1, 3-ビス (2-ヒドロキシエチル) -1H-ベンゾイミダゾール-2-オール、5-メチル-2, 3-ジヒドロ-1- (2-ヒドロキシプロピル) -1H-ベンゾイミダゾール-2-オール、5-メチル-2, 3-ジヒドロ-1, 3-ビス (2-ヒドロキシプロピル)

ー1H-ベンゾイミダゾール-2-オール、5-メチル-2, 3-ジヒドロ-
1-(2-ヒドロキシ-2-フェニルエチル)-1H-ベンゾイミダゾール-
2-オール、5-メチル-2, 3-ジヒドロ-1, 3-ビス(2-ヒドロキシ-
2-フェニルエチル)-1H-ベンゾイミダゾール-2-オール、5-メチ
5 ル-2, 3-ジヒドロ-1-(2-ヒドロキシブチル)-1H-ベンゾイミダ
ゾール-2-オール、5-メチル-2, 3-ジヒドロ-1, 3-ビス(2-ヒ
ドロキシブチル)-1H-ベンゾイミダゾール-2-オール、5-メチル-2,
3-ジヒドロ-1-(2, 3-ジヒドロキシプロピル)-1H-ベンゾイミダ
ゾール-2-オール、5-メチル-2, 3-ジヒドロ-1, 3-ビス(2, 3
10 -ジヒドロキシプロピル)-1H-ベンゾイミダゾール-2-オールなどが挙
げられ、さらに、これらの化合物の水酸基にオキシアлкレン基が付加したジ
オールなどのポリオールも挙げられる。

本発明で出発物質として用いることができる化合物群(A)と化合物群(B)
との組み合わせとしては、上記式(13)および/または(14)で表される
15 化合物群(A)と上記式(15)および/または(16)で表される化合物群
(B)との組み合わせであれば特に制限されないが、化合物群(A)として4
-メチル-2(3H)-ベンゾイミダゾロンおよび/または4-メチル-2,
3-ジヒドロ-1H-ベンゾイミダゾール-2-オール、化合物群(B)とし
て5-メチル-2(3H)-ベンゾイミダゾロンおよび/または5-メチル-
20 2, 3-ジヒドロ-1H-ベンゾイミダゾール-2-オールの組み合わせが好
ましく用いられる。

また、化合物群(A)として、上記式(13)および(14)で表される化
合物からなる群から選択される2種以上の化合物を、化合物群(B)として、
上記式(15)および(16)で表される化合物からなる群から選択される2

種以上の化合物を、任意に選択して用いてもよい。

(アルキレンオキシド)

本発明に用いることができるアルキレンオキシドは、たとえば、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、1, 2-ブチレンオキシド、2, 3-ブチレン
5 オキシド、スチレンオキシド、グリシドール、シクロヘキセンオキシド、エピクロロヒドリン、エピブromoヒドリン、メチルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテルまたはフェニルグリシジルエーテル等のエポキシ化合物が挙げられる。これらのアルキレンオキシドのうち、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、1, 2-ブチレンオキシド、2, 3-ブチレンオキシドまたはス
10 チレンオキシドが好ましく用いられ、より好ましくはエチレンオキシド、プロピレンオキシドが用いられる。

上記アルキレンオキシドは、1種単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

(アルキレンオキシド付加重合用触媒)

15 本発明で用いることができるアルキレンオキシド付加重合用触媒は、たとえば、ナトリウム、カリウム、セシウムなどのアルカリ金属水酸化物およびそのアルコキシド化合物、ジメチルオクチルアミン、トリオクチルアミン、ジメチルデシルアミン、ジメチルラウリルアミン、ジメチルスチルアミン、ジメチル
20 パルミチルアミン、ジメチルオレイルアミン、ジメチルステアリルアミン、ジメチルリノレックアミン、ジメチルリノレニックアミンなどの三級アミン類、特開2001-106780号公報に記載されているホスファゼニウム化合物などの塩基性触媒、三フッ化ホウ素エーテラートなどのルイス酸性触媒、亜鉛ヘキサシアノコバルテートなどの複合金属シアン化物触媒などが挙げられる。これらのうち、塩基性触媒が好ましく用いられる。また、上記触媒は、1種単

独で用いても、2種以上を併用してもよい。

(溶媒)

アルキレンオキシドの付加重合に際して、必要に応じて溶媒を用いることができる。本発明で用いることができる溶媒は、たとえば、ペンタン、ヘキサン、
5 ペプタン等の脂肪族炭化水素類、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類またはジメチルスルホキシド、1, 3-ジメチルイミダゾリジノン、N, N-ジメチルホルムアミド等の非プロトン性極性溶媒等が挙げられる。これらのうち、出発物質を十分に溶解することができる非プロトン性極性溶媒が好ましく用いられる。また、上記溶媒は、1種単独で用いても、
10 2種以上を併用してもよい。

(ポリオキシアルキレンポリオール製造方法)

次に、本発明に用いられるポリオキシアルキレンポリオールの製造方法について詳細に説明する。

本発明に用いられるポリオキシアルキレンポリオールの製造方法は、アルキレンオキシド付加重合用触媒存在下、必要に応じて溶媒中で、出発物質にアルキレンオキシドを付加重合させる重合工程と、得られた粗製ポリオキシアルキレンポリオールを精製する精製工程とからなる。

(1) 重合工程

出発物質とアルキレンオキシドの付加重合は、通常、オートクレーブなどの
20 耐圧反応器を用いて実施する。まず、出発物質とアルキレンオキシド付加重合用触媒とを耐圧反応器に入れる。必要に応じて溶媒を使用してもよい。溶媒を用いることにより、出発物質および触媒を十分に溶解することができる。

上記出発物質と触媒とに、アルキレンオキシドを供給して反応を開始する。アルキレンオキシドの供給方法は、たとえば、必要量のアルキレンオキシドの

一部を一括して供給し、これを繰り返す方法、または連続的もしくは間欠的にアルキレンオキシドを供給する方法が挙げられる。

上記付加重合は、減圧下または大気圧下から開始し、最大圧力が、通常 1 9 6 0 k P a (2 0 k g f / c m²、絶対圧、以下同様)、好ましくは 1 4 7 0 k P a (1 5 k g f / c m²)、より好ましくは 8 8 2 k P a (9 k g f / c m²) の条件下で実施することが望ましい。また、上記付加重合を開始する際には、窒素またはヘリウム等の不活性気体を用いて反応器内の気相の置換操作を実施することが好ましい。上記付加重合の反応温度は、通常 1 5 ~ 1 4 0 °C、好ましくは 4 0 ~ 1 3 0 °C、より好ましくは 5 0 ~ 1 2 0 °C の範囲が望ましい。

- 10 反応終了後、未反応モノマーと溶媒を除去して粗製ポリオキシアルキレンポリオールを回収する。

(2) 精製工程

重合工程において、アルキレンオキシド付加重合用触媒として塩基性触媒を用いた場合、通常、塩基性触媒を中和または除去する必要がある。

- 15 前記粗製ポリオキシアルキレンポリオール 1 0 0 重量部に対して、水を 1 ~ 4 0 重量部加えた後、粗製ポリオキシアルキレンポリオール中の塩基性触媒を十分に中和できる量の酸を添加して中和塩を析出させ、ろ過により分離精製する。中和に用いることができる酸として、リン酸、亜リン酸、塩酸、硫酸、亜硫酸などの無機酸、またはギ酸、シュウ酸、コハク酸、酢酸、マレイン酸など
- 20 の有機酸が挙げられる。

ケイ酸マグネシウムやケイ酸アルミニウムなどの合成無機吸着剤により、余剰の酸、塩基成分を吸着除去してもよい。具体的な吸着剤は、例えば、トミックスAD-600、トミックスAD-700（以上、商品名、富田製薬（株）製）等のトミックスシリーズ、キョーワード400、キョーワード500、キ

ヨーワード600、キヨーワード700（以上、商品名、協和化学工業（株）製）等のキヨーワードシリーズ、MAGNESOL（DALLAS社製）等の各種吸着剤が挙げられる。

また、前記酸による中和と合成無機吸着剤による除去とは、必要に応じて、

5 併用してもよい。

粗製ポリオキシアルキレンポリオール100重量部に、水、または水とポリオキシアルキレンポリオールに不活性な溶媒、たとえば、トルエン、ヘキサン類、ペンタン類、ヘプタン類、ブタン類、低級アルコール類、シクロヘキサン、シクロペンタン、キシレン類などの炭化水素系溶剤から選ばれる溶媒との混合
10 溶液を、1～200重量部加えて分液し、水洗後、減圧下、水および有機溶剤を留去する方法によっても触媒を除去することができる。

粗製ポリオキシアルキレンポリオール100重量部に水を20～200重量部加え、15～100℃以下でイオン交換樹脂と接触させた後、ろ過によりイオン交換樹脂を除き、減圧下、脱水処理を行うことにより触媒を除去すること
15 もできる。イオン交換樹脂は陽イオン交換樹脂が好ましく、スチレンージビニルベンゼン共重合体のスルホン化物が好ましく用いられる。また、ゲル型とマクロポーラス型のいずれのものも本発明に用いることができる。さらに、強酸性、弱酸性のいずれのイオン交換樹脂も用いることができるが、強酸性のイオン交換樹脂が好ましく用いられる。具体的なイオン交換樹脂は、レバチットS
20 100、同S109、同SP112、同SP120、同S100LF（以上、商品名、バイエル（株）社製）、ダイヤイオンSK1B、同PK208、同PK212（以上、商品名、三菱化学（株）社製）、ダウエックスHCR-S、50WX1、50WX2（以上、商品名、ダウケミカル社製）、アンバーライトIR120、同IR122、同200C（以上、商品名、ロームアンドハース社製）

等の各種イオン交換樹脂が挙げられる。

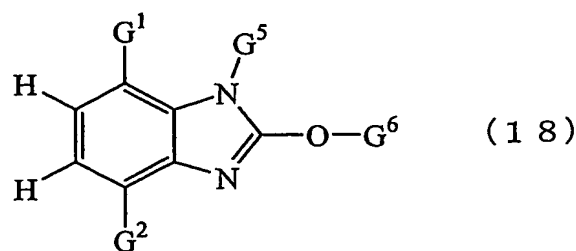
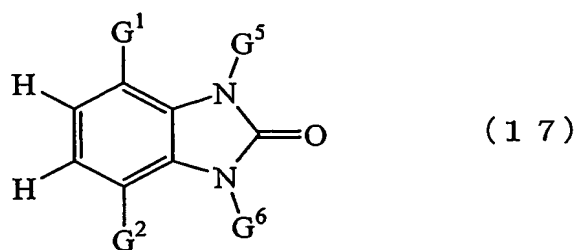
精製の際、ポリオキシアルキレンポリオール品質の低下を防ぐために、酸化防止剤を添加することが好ましい。具体的には、2, 6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール (BHT)、4, 4'-テトラメチル-ジアミノジフェニルメタン、フェノチアジン、レシチン、ジアルキルジチオリン酸亜鉛、ジラウリルチオプロピオネート、ジステアリルチオジプロピオネートなどの酸化防止剤が挙げられる。該酸化防止剤は、粗製ポリオキシアルキレンポリオールの量に対して、通常50～5000 ppm、好ましくは100～4000 ppm、より好ましくは300～2000 ppmの範囲の量を用いることが望ましい。

10 (ポリオキシアルキレンポリオール)

本発明に用いられるポリオキシアルキレンポリオールは、上記製造方法により得られるポリオキシアルキレンポリオールである。

また、本発明に係るポリオキシアルキレンポリオールは、(C) 下記式 (17) および/または (18)

15

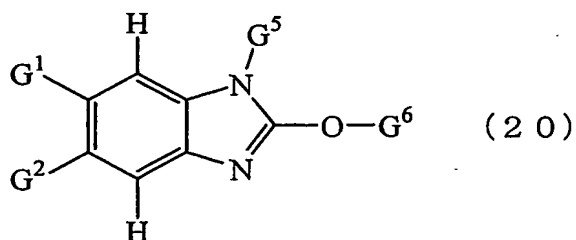
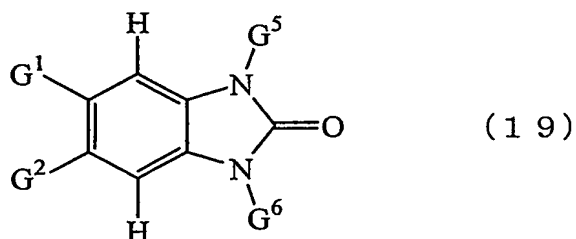


(式 (17) および (18) 中、G¹およびG²は、それぞれ独立に、Hあるいは炭素数1～20の鎖状または環状の炭化水素基を表す。ただし、G¹および

G^2 は同時にHではない。 G^5 は、H、 $-(R^{23}O)_m-H$ および $-(R^{21}O)_i-(R^{23}O)_m-H$ からなる群から選択される1種の原子または置換基であり、
 G^6 は、H、 $-(R^{24}O)_n-H$ および $-(R^{22}O)_j-(R^{24}O)_n-H$ からなる群から選択される1種の原子または置換基である。 $-(R^{21}O)_i-$ および $-(R^{22}O)_j-$ は、出発物質由来の置換基を表す。 G^5 および G^6 は、同じであっても異なってもよいが、同時にHではない。 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} および R^{24} は、それぞれ独立に、 $-C_2H_4-$ 、 $-C_3H_6-$ 、 $-C_4H_8-$ および $-CH_2-CHPh-$ からなる群から選択される少なくとも1種の鎖状または分岐状の有機基である。 i 、 j 、 m および n は、それぞれ独立に、自然数を表す。)

10 で表される化合物群と、

(D) 下記式 (19) および/または (20)



(式 (19) および (20) 中、 G^1 および G^2 は、それぞれ独立に、Hあるいは炭素数1～20の鎖状または環状の炭化水素基を表す。ただし、 G^1 および G^2 は同時にHではない。 G^5 は、H、 $-(R^{23}O)_m-H$ および $-(R^{21}O)_i-(R^{23}O)_m-H$ からなる群から選択される1種の原子または置換基であり、
 G^6 は、H、 $-(R^{24}O)_n-H$ および $-(R^{22}O)_j-(R^{24}O)_n-H$ から

15

なる群から選択される1種の原子または置換基である。 $-(R^{21}O)_i-$ および $-(R^{22}O)_j-$ は、出発物質由来の置換基を表す。 G^5 および G^6 は、同じであっても異なってもよいが、同時にHではない。 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} および R^{24} は、それぞれ独立に、 $-C_2H_4-$ 、 $-C_3H_6-$ 、 $-C_4H_8-$ および
 5 $-CH_2-CHPh-$ からなる群から選択される少なくとも1種の鎖状または分岐状の有機基である。 i 、 j 、 m および n は、それぞれ独立に、自然数を表す。)で表される化合物群との混合物からなる。

本発明に用いられるポリオキシアルキレンポリオールの水酸基価は、10～500mg KOH/gであり、好ましくは15～480mg KOH/g、より
 10 好ましくは20～430mg KOH/gの範囲にあることが望ましい。

前記混合物中の化合物群(C)と(D)との重量比(C/D)は、通常1/99～99/1、好ましくは25/75～75/25、より好ましくは35/65～65/35の範囲にあることが望ましい。

(熱可塑性高分子化合物)

15 上記方法により得られたポリオキシアルキレンジオールに、触媒などを用いて前記2価の有機基を有する化合物を反応させることによって、上記式(1)で表される繰り返し単位(a)を有する熱可塑性高分子化合物を得ることができる。この反応において、2価の有機基を有する化合物は、この化合物の官能基/ポリオキシアルキレンジオールの全活性水素のモル比が、通常0.8～1.
 20 2、好ましくは0.9～1.1、より好ましくは0.95～1.05となるような量で用いられる。

このようにして得られる熱可塑性高分子化合物は、線状の高分子である。前記2価の有機基を有する化合物がジイソシアネート化合物の場合には、構造単位Cと構造単位A¹およびA²との結合はウレタン結合となる。前記2価の有機

基を有する化合物がジカルボン酸およびジカルボン酸ジハロゲン化物の場合には、構造単位Cと構造単位A¹およびA²との結合はエステル結合となる。前記2価の有機基を有する化合物がカーボネート化合物の場合には、構造単位Cと構造単位A¹およびA²との結合はカーボネート結合となる。前記2価の有機基

5 有する化合物がジオールおよびジオールの水酸基をハロゲンで置換したジハロゲン化物の場合には、構造単位Cと構造単位A¹およびA²との結合はエーテル結合となる。

このようにして得られる熱可塑性高分子化合物は、ポリオレフィンなどの熱可塑性樹脂との相溶性に優れている。その結果、この熱可塑性高分子化合物を

10 熱可塑性樹脂に添加した場合であっても熱可塑性樹脂の透明性を保持することができる。

また、本発明に係る熱可塑性高分子化合物は、上記式(1)で表される繰り返し単位(a)と下記式(12)



15 で表される繰り返し単位(以下、「繰り返し単位(b)」という。)とを有する共重合体であってもよい。

式(12)中、構造単位Cは構造単位Dならびに前記式(1)中の構造単位A¹およびA²と結合することができる2価の有機基である。この構造単位Cは上述した構造単位Cと同じである。

20 構造単位Dは、炭素数1～20の炭化水素基を少なくとも1つ含み、数平均分子量100～4800の炭化水素系ジオールHO—D—OHから得られる2価の基である。

繰り返し単位(a)と繰り返し単位(b)とのモル比(a/b)は、0.35/0.65～0.99/0.01が好ましい。繰り返し単位のモル比が上記

範囲にあると、本発明の熱可塑性高分子化合物を熱可塑性樹脂に添加した際、分散性が良くなり、均一な熱可塑性樹脂組成物を得ることができる。

前記炭化水素系ジオール $\text{HO}-\text{D}-\text{OH}$ としては、たとえば、

(a) 炭素数3～20のアルキレンオキシドを塩基性または酸性触媒の存在下
5 に付加重合して得られるポリオキシアルキレンジオール、

(b) 分子内に1級アミノ基を1個有する化合物と炭素数3～20のアルキレンオキシドを無触媒で付加したジオールであって、特開平2003-026867号公報に記載されているような櫛型ジオール、

(c) ポリオキシアルキレンジオールにエチレン性不飽和基を有するモノマー
10 をグラフト重合したジオール、

(d) ダイマー酸を還元して得られるジオール、具体的にはユニケマ社のプリポールシリーズなど、

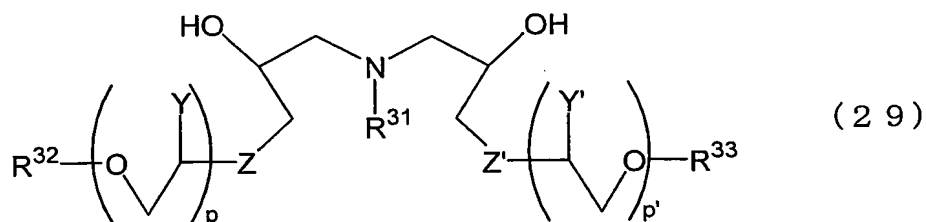
(e) ポリブタジエンジオール、たとえば日本曹達(株)製 商品名Niss
o PBなど

15 (f) 両末端水酸基型テレケリックオリゴマー、たとえば協和発酵(株)製 商品名 TOE-2000Hなどが挙げられる。

上記ジオール(a)および(b)に用いられる炭素数3～20のアルキレンオキシドとしては、ブチレンオキシド、スチレンオキシド、フェニルグリシジルエーテル、2-エチルヘキシルグリシジルエーテル(たとえば、旭電化(株)
20 製アデカグリシロール)、炭素数12～18の長鎖アルキル基を有するエポキシド(たとえば、ダイセル(株)製AOEシリーズなど)などが挙げられる。これらのアルキレンオキシドは1種単独で用いても、2種以上を併用してもよく、また、プロピレンオキシド、エチレンオキシドと共重合してもよい。

上記ジオール(b)に用いられる櫛型ジオールとしては、下記式(29)～

(32) で表されるジオールが挙げられる。



櫛形ジオールは、上記式(29)で表わされる2級水酸基を分子内に2個有し、疎水鎖を分子内に3本有する櫛形ジオール類である。

- 5 式(29)中、 R^{31} は、炭素原子数1～20のアルキル基、アルケニル基、アラルキル基またはアリール基等の炭化水素基、ないしジアルキルアミノアルキル基等の窒素含有炭化水素基、より好ましくは全炭素原子数が4～18の直鎖状ないし分岐鎖状アルキル基である。

- 10 R^{32} および R^{33} は、炭素原子数4～21のアルキル基、アルケニル基、アラルキル基またはアリール基等の炭化水素基、より好ましくは全炭素原子数が4～18の直鎖状ないし分岐鎖状アルキル基である。

また、炭化水素基 R^{31} 、 R^{32} および R^{33} 中の水素の一部ないし全部はフッ素、塩素、臭素ないし沃素などのハロゲン原子で置換されていてもよい。 R^{32} と R^{33} は同じでも異なってもよいが、同じであることがより好ましい。

- 15 YおよびY'は、水素、メチル基ないし CH_2Cl 基であり、YとY'は同じでも異なってもよいが、同じであることがより好ましい。

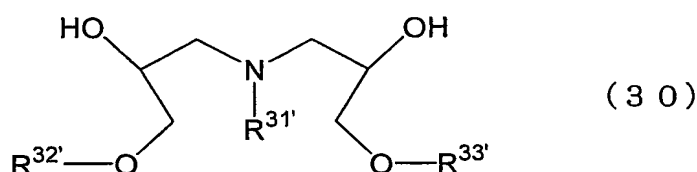
ZおよびZ'は、酸素、硫黄ないし CH_2 基であり、ZとZ'は同じでも異なってもよいが、同じであることがより好ましい。さらに好ましくはZとZ'がともに酸素であることである。

- 20 pは、Zが酸素の場合は0～15の整数であり、Zが硫黄ないし CH_2 基の場合は0である。また、p'は、Z'が酸素の場合は0～15の整数であり、

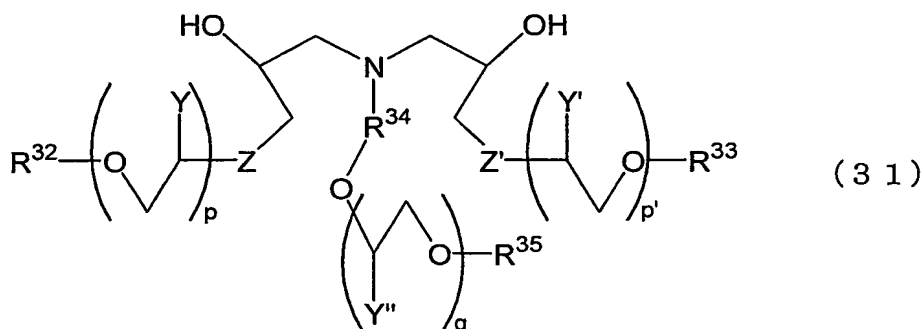
Z' が硫黄ないしCH₂基の場合は0であり、pとp'は同じでも異なってもよいが、同じであることがより好ましい。

櫛形ジオールのより好ましい構造として下式(30)の櫛形ジオールが挙げられる。

5



式(30)中、R^{31'}は炭素原子数が4~18の直鎖状ないし分岐鎖状アルキル基であり、R^{32'}およびR^{33'}は炭素原子数が4~18の直鎖状ないし分岐鎖状アルキル基であり、R^{32'}とR^{33'}は同じである。



10 式(31)中、R³⁵は、炭素原子数1~20のアルキル基、アルケニル基、アラルキル基またはアリール基等の炭化水素基、より好ましくは炭素原子数が4~18の直鎖状ないし分岐鎖状アルキル基である。

R³²およびR³³は、それぞれ前記式(29)におけるR³²、R³³と同じであり、炭素原子数4~21のアルキル基、アルケニル基、アラルキル基または
15 アリール基等の炭化水素基、より好ましくは炭素原子数が4~18の直鎖状ないし分岐鎖状アルキル基である。

また、炭化水素基R³⁵、R³²およびR³³中の水素の一部ないし全部はフッ素、塩素、臭素ないし沃素などのハロゲン原子で置換されていてもよい。R³²とR

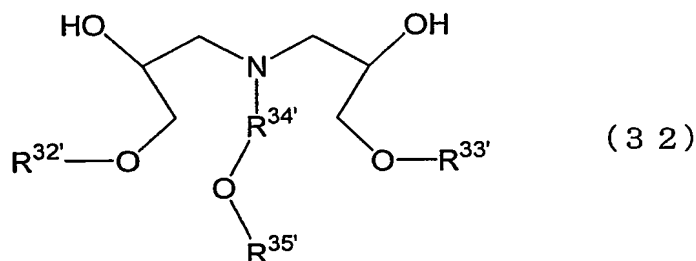
³³は同じでも異なってもよいが、同じであることがより好ましい。

Y、Y' およびY'' は、水素、メチル基ないしCH₂Cl基であり、YとY' とY'' は同じでも異なってもよいが、同じであることがより好ましい。

R³⁴は、全炭素原子数が2～4のアルキレン基であり、qは、0～15の整数である。

pは、Zが酸素の場合は0～15の整数であり、Zが硫黄ないしCH₂基の場合は0である。また、p' は、Z' が酸素の場合は0～15の整数であり、Z' が硫黄ないしCH₂基の場合は0であり、pとp' は同じでも異なってもよいが、同じであることがより好ましい。

10 櫛形ジオールのより好ましい構造として下式(32)で表わされる櫛形ジオールが挙げられる。



式(32)中、R^{35'}は炭素原子数1～18の直鎖状ないし分岐鎖状アルキル基である。R^{32'}およびR^{33'}は、炭素原子数が4～18の直鎖状ないし分岐鎖状アルキル基であり、R^{32'}とR^{33'}は同じである。また、R^{34'}は、1, 2-エチレン基、1, 3-プロピレン基ないし1, 4-ブチレン基である。

上記ジオール(c)に用いられるポリオキシアルキレンジオールは、有機過酸化物などのラジカル開始剤の存在下でラジカルを発生するメチンプロトンをも有するものが好ましい。エチレン性不飽和基を有するモノマーとしては、スチレンやビニルピリジンのような芳香族性モノマーが好ましく、この芳香族性モノマーと共重合し得るアクリロニトリルやアクリルアミドや(メタ)アクリル

酸エステルなどのエチレン性不飽和基を有するモノマーも使用することができる。前記ラジカル開始剤としては、ジアルキル過酸化物、ジアシル過酸化物、過酸化ジカーボネート、過酸化エステル、ケトン過酸化物、過酸化水酸化物、過酸化ケタールなどが挙げられる。

5 <ウレタン樹脂>

なお、前記ポリオキシアルキレンポリオールは、有機イソシアネート化合物と、必要に応じて発泡剤とを反応させることによりウレタン樹脂を形成することができる。このウレタン樹脂の製造方法は、特に限定されず、通常のウレタン樹脂の製造方法を適用することができる。

- 10 前記ウレタン樹脂を製造する際に、必要に応じて鎖延長剤、触媒、発泡剤、架橋剤、硬化促進剤、光安定剤、可塑剤、酸化防止剤、熱安定化剤、充填剤、着色防止剤、顔料、その他添加剤を添加することができる。

- 前記ウレタン樹脂は、軟質および硬質ポリウレタンフォームやエラストマー、塗料、シーリング材、床材、接着剤等のウレタン樹脂原料、種々の樹脂の相溶
15 化剤、分散剤、防曇剤、帯電防止剤、潤滑油、脱墨剤、界面活性剤などの用途に用いることができる。

以下に、本発明に係るウレタン樹脂を製造するために用いる各成分について説明する。

(有機イソシアネート化合物)

- 20 本発明で用いることができる有機イソシアネート化合物としては、通常のウレタン樹脂の製造に用いることができるものであればいずれの有機イソシアネート化合物でも用いることができ、具体的には、脂肪族ポリイソシアネート化合物、脂環式ポリイソシアネート化合物、芳香族ポリイソシアネート化合物等を挙げるることができる。具体的なポリイソシアネート化合物としては、上述し

たジイソシアネート化合物が挙げられる。

(発泡剤)

本発明で用いることができる発泡剤は、通常のウレタン樹脂の製造に用いられる発泡剤であれば、特に限定されず、たとえば、ハイドロクロロフルオロカーボン類、5 ハイドロカーボン類、水、炭酸ガス等が挙げられる。

(鎖延長剤)

本発明で用いることができる鎖延長剤は、通常のウレタン樹脂の製造に用いられる鎖延長剤であれば、特に限定されず、たとえば、1, 4-ブタンジオールなどの脂肪族ジオール、ビス(ヒドロキシエトキシ)ベンゼンなどの芳香族
10 エーテルジオール、ビス(ヒドロキシエチル)テレフタレートなどの芳香族エステルジオールが挙げられる。

(ウレタン樹脂製造用触媒)

本発明で用いることができるウレタン樹脂製造用触媒は、通常のウレタン樹脂の製造に用いられる触媒であれば、特に限定されず、たとえば、アミン類、
15 アジリジン類、第4級アンモニウム化合物、アルカリ金属塩、鉛化合物、錫化合物、アルコラート化合物、フェノラート化合物、金属ハロゲン化合物、金属錯体化合物等が挙げられる。

アミン類として、トリメチルアミノエチルピペラジン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、N-メチルモルフォリン、N-エチルモルフォリン、
20 リエチレンジアミン、テトラメチルヘキサメチレンジアミン、ジメチルシクロヘキシルアミン、ジアゾビスクロウンデセン、1, 3, 5-トリス(ジメチルアミノプロピル)ヘキサヒドロ-S-エチルアジリジン等を用いることができる。

第4級アンモニウム化合物として、第3級アミンのカルボン酸塩等を用いる

ことができる。

アルカリ金属塩類として、オクチル酸カリウム、酢酸ナトリウム等を用いることができる。

鉛化合物として、ナフテン酸鉛、オクチル酸鉛等を用いることができる。

- 5 錫化合物として、ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジラウレート等を用いることができる。

アルコラート化合物として、ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド等を用いることができる。

- 10 フェノラート化合物として、カリウムフェノキシド、リチウムフェノキシド、ナトリウムフェノキシド等を用いることができる。

金属ハロゲン化物として、塩化鉄、塩化亜鉛、臭化亜鉛、塩化錫等を用いることができる。

金属錯体化合物として、アセチルアセトン金属塩等の金属錯体化合物等を用いることができる。

- 15 これらの触媒は、1種単独で、または2種以上を組み合わせ使用することができる。

(その他添加剤)

- 20 本発明で用いることができる架橋剤、硬化促進剤、光安定剤、可塑剤、酸化防止剤、熱安定化剤、充填剤、着色防止剤、顔料等のその他添加剤は、特に限定されず、通常のウレタン樹脂の製造に用いられるものを用いることができる。

<熱可塑性高分子組成物>

本発明に係る熱可塑性高分子組成物は、前記熱可塑性高分子化合物とアルカリ金属またはアルカリ土類金属の無機塩とを含有する。

アルカリ金属の無機塩としては、たとえば、リチウム、ナトリウム、カリウ

ム、ルビジウム、セシウムのフッ化物、塩化物、臭化物、ヨウ化物、水酸化物、炭酸塩、硫酸塩、チオ硫酸塩、硝酸塩、亜硝酸塩、チオシアン化物、過塩素酸塩、次亜塩素酸塩、ホウ酸塩、ヨウ素酸塩、過ヨウ素酸塩、ヘキサフルオロケイ酸塩、ケイ酸塩、リン酸塩、酸化物、過酸化物などが挙げられる。

5 アルカリ土類金属の無機塩としては、たとえば、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウムのフッ化物、塩化物、臭化物、ヨウ化物、水酸化物、炭酸塩、硫酸塩、硝酸塩、亜硝酸塩、チオシアン化物、過塩素酸塩、ホウ酸塩、ヨウ素酸塩、過ヨウ素酸塩、ヘキサフルオロケイ酸塩、ケイ酸塩、リン酸塩、酸化物、過酸化物、チタン酸塩などが挙げられる。

10 前記熱可塑性高分子組成物は、熱可塑性高分子化合物 100 重量部に対して、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の無機塩を 0.001～10 重量部の範囲で含有することが好ましい。

このような熱可塑性高分子組成物は、帯電防止性能に優れるとともに、透明性にも優れる。

15 <帯電防止剤>

本発明に係る帯電防止剤は、前記熱可塑性高分子化合物または前記熱可塑性高分子組成物を含有する。この帯電防止剤はブリードアウトすることがなく、永久帯電防止剤として使用することができるとともに、透明性に優れた帯電防止剤である。特に、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の無機塩を含む前記熱可塑性高分子組成物を帯電防止剤として使用した場合、前記熱可塑性高分子化合物のアルカリ金属などの無機塩に対する保持性能によって、長期にわたり安定した帯電防止性能を示すだけでなく、従来の帯電防止剤で問題となっていた透明性の低下を防ぐことができる。すなわち、アルカリ金属などの無機塩を含有した場合であっても透明性に優れた帯電防止剤である。

＜樹脂組成物＞

本発明に係る樹脂組成物は、前記熱可塑性高分子化合物または前記熱可塑性高分子組成物と、ポリオレフィン、エチレン酢酸ビニル共重合体、エチレン・(メタ) アクリル酸エチル共重合体およびエチレン・(メタ) アクリル酸共重合体から選択される少なくとも1種の熱可塑性樹脂とを含有する。この重合体は1種単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

前記ポリオレフィンとしては、エチレン単独重合体、プロピレン単独重合体、1-ブテン単独重合体、4-メチル-1-ペンテン単独重合体等のオレフィン単独重合体；エチレン・ α -オレフィン共重合体などが挙げられる。

- 10 本発明に係る樹脂組成物は、前記熱可塑性樹脂100重量部に対して、0.1～50重量部、好ましくは0.5～20重量部、さらに好ましくは1～15重量部の前記熱可塑性高分子化合物を含有する。本発明に係る前記熱可塑性高分子化合物を上記割合で含有する樹脂組成物は優れた透明性を有し、熱可塑性高分子化合物と熱可塑性樹脂との間にヘイズ差が生じることを防ぐことができる。特に、前記熱可塑性高分子化合物中の構造単位Bの割合を10～30重量%に調整し、構造単位A¹およびA²の数平均分子量を50～1000に調整し、2価の有機基を有する化合物として脂肪族ジイソシアナートを用いることによって、樹脂組成物のヘイズと熱可塑性樹脂のヘイズとの差を5以下に抑制することができる。

20

実施例

以下、本発明を実施例により説明するが、本発明は、この実施例により何ら限定されるものではない。なお、「部」および「%」は、特に断りのない限り、それぞれ「重量部」および「重量%」を表す。

<物性評価方法>

(1) 異性体比の測定

メチルー 2 (3 H) -ベンゾイミダゾロンおよびポリオキシアルキレンジオールは、以下の測定条件下で¹³C-NMRにより測定して構造を確認し、異性体比を算出した。

メチル基のケミカルシフト ((化合物群A/化合物群B) または (化合物群C/化合物群D)) = 16.2 ppm / 21.1 ppm

測定装置: JEOL JNM-AL400

測定周波数: 400 MHz

10 測定溶媒: DMSO-d₆

(2) 水酸基価、粘度

JIS K-1557に記載の方法により、水酸基価、粘度の測定を実施した。

(3) ポリウレタン樹脂の分子量

15 以下のゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) により、ポリスチレン換算の数平均分子量を測定した。

装置: 東ソー HLC-8220 GPC

カラム: TSK gel ALPHA-M×2+Guard Column

カラム温度: 40℃

20 検出器: RI

溶離液: ジメチルホルムアミド (リチウムブロミド 0.01 モル/リットル)

溶離液流量: 0.6 ml/分

標準サンプル: 標準ポリスチレン (東ソー製)

(4) ヘイズ

熱可塑性高分子化合物を添加して成形した厚み0.5 mmのポリエチレンシートへのヘイズを、JIS K-7105に記載の方法により測定した。

(5) 表面固有抵抗

JIS K-6911に記載の方法に準じて、測定した。

5 装置：R8340A (ADVANTEC製)

条件：50%RH、23℃、印加電圧500V

(6) 表面疎水性

水接触角を測定し、表面疎水性の目安とした。

装置：接触角計CA-X型 (協和界面化学製)

10 (7) 屈折率

アッペ屈折計を用い、23℃で測定した。

<調製例1> メチルー2(3H)-ベンゾイミダゾロンの合成

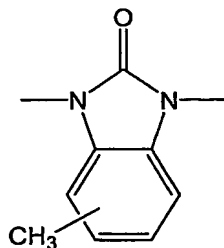
オルソトルエンジアミン (三井武田ケミカル (株) 製、2,3-ジアミノトルエン41.6重量%、3,4-ジアミノトルエン57.4重量%、トルイジン0.51重量%、2,4-メタトルエンジアミン0.24重量%、2,6-メタトルエンジアミン0.19重量%、2,5-パラトルエンジアミン0.05重量%) を蒸留により精製した。ガスクロマトグラフィーにより、精製したオルソトルエンジアミンは、2,3-ジアミノトルエン (化合物群A) 44重量%、3,4-ジアミノトルエン (化合物群B) 56重量%、トルイジン0.0重量%、メタトルエンジアミン0.0重量%、パラトルエンジアミン0.0重量%であり、2,3-ジアミノトルエンと3,4-ジアミノトルエンとを含有する異性体混合物であることを確認した。

20

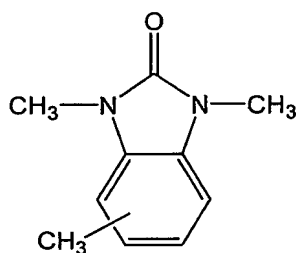
COCl₂は、活性炭を触媒として一酸化炭素と塩素ガスとを反応させ、一旦冷却凝縮して調製した。

攪拌装置、温度計およびpHメーターを装備した内容積2リットルの4つ口フラスコに、精製したオルソトルエンジアミン146.6g(1.2モル)、36%塩酸水溶液(東京化成(株)製特級)121.5g(1.2モル)および蒸留水960gを入れ、15分間攪拌して均一に溶解した。118.7g(1.2モル)の COCl_2 を3時間かけて供給した。この際、反応液のpHを2.7~3.3、温度を30~40℃の範囲に保持するために、20%水酸化ナトリウム水溶液(東京化成(株)製、純度96%のものを蒸留水で希釈して使用)672.3g(3.3モル)を滴下した。スラリー状の反応生成物を、5A濾紙にてろ過し、固体生成物を蒸留水で十分に洗浄した。得られた湿濾さいをガスクロマトグラフィーで分析した結果、原料のオルソトルエンジアミンは検出されなかった。湿濾さいを、75℃、1.3kPaの減圧下で乾燥し、乾燥濾さい148.1g(収率83.3%)を得た。537ppmの残留塩素が不純物として含まれていた。得られた乾燥濾さいを ^{13}C -NMRにより分析した結果、4-メチル-2-(3H)-ベンゾイミダゾロン(化合物群C)/5-メチル-2-(3H)-ベンゾイミダゾロン(化合物群D)の重量混合割合は39/61であった。この4-メチル-2-(3H)-ベンゾイミダゾロン/5-メチル-2-(3H)-ベンゾイミダゾロン混合物(分子量148.16)を出発物質MBIとして、以下の調製例に使用した。

なお、メチルベンゾイミダゾロンから誘導される下記式の構造単位B



の部分構造屈折値は2.4であった。また、下記式



で表される化合物の双極子モーメントは、MOPAC 2002（富士通社製）を用いて計算手法AM1および分子歪のしきい値GNORM=0.3として計算した結果、3.5D～4.5Dであった。

5 <調製例2>ポリオキシアルキレンジオールaの調製

攪拌装置、冷却管および温度計を装備した内容積1000mLの4つ口フラスコに、

148g（1.0モル）の出発物質MBIと、触媒として2.69g（0.01モル）のジメチルパルミチルアミン（商品名ファーマンDM60、花王（株）

- 10 製）と1.17g（0.020モル）の水酸化カリウム（日本曹達（株）製、純度96.0重量%）と、溶媒として600gのジメチルスルホキシドとを仕込み、窒素雰囲気下、100℃で5時間攪拌し、均一な溶液を得た。得られた溶液753gを、温度計、圧力計および攪拌機を装着した内容積1.5リットルのオートクレーブに入れ、窒素で置換した後、1モルの出発物質MBIに対して
- 15 して7.7モルのプロピレンオキシド（日本オキシラン（株）製）を加え、反応温度90～110℃で付加重合を実施した。この際、反応圧力は1.33kPaの減圧状態から開始し、最大圧力は392kPa（4kg/cm²）であった。オートクレーブ内の圧力変化がなくなった後、120℃、1.33kPa以下の条件で未反応モノマーおよび溶媒を除去し、粗製ポリオキシアルキレン
- 20 ンジオールを得た。

該粗製ポリオキシアルキレンジオール中に含まれるカリウム1モルに対して

リン酸換算で1.05モルの75.1重量%のリン酸水溶液および該粗製ポリオキシアルキレンポリオール100重量部に対して5重量部のイオン交換水を加え、90℃、2時間中和反応を実施した。該粗製ポリオキシアルキレンジオール100重量部に対して、酸化防止剤として2,6-ジ-tert-ブチル-
5 -p-クレゾール（以下、BHTと略す。）を0.06重量部添加した後、減圧下で脱水し、オートクレーブの内圧が26.6kPaとなった時点で吸着剤AD-600NS（富田製薬（株）製）を5000ppm添加した。さらに、減圧下で水を留去し、最終的には105℃、1.33kPaで5時間減圧脱水を実施した。オートクレーブに窒素を供給してオートクレーブの内圧を大気圧状態にした後、5Cろ紙（アドバンテック東洋（株）製、保持粒径1μm）を用
10 いて加圧ろ過を実施し、540gのポリオキシアルキレンジオールaを得た。

ポリオキシアルキレンジオールaの水酸基価は188mg KOH/g、B型粘度計で測定した粘度は5000mPa・s（25℃）であった。13C-NMRによる化合物群（C）／（D）異性体比は、43／57であった。

15 <調製例3>ポリオキシアルキレンジオールbの調製

オートクレーブ内を窒素で置換した後、プロピレンオキシドに代えて1モルの出発物質MBIに対してプロピレンオキシド4.2モル、エチレンオキシド3.1モルを入れ、反応圧力を1.33kPaの減圧状態から開始し、最大圧力400kPa（0.4MPaG）の条件で付加重合を実施した以外は、調製
20 例2と同様にして、粗製ポリオキシアルキレンジオールを得た。

その後、調製例2と同様に後処理を実施して、500gのポリオキシアルキレンジオールbを得た。

ポリオキシアルキレンジオールbの水酸基価は214mg KOH/g、B型粘度計で測定した粘度は4700mPa・s（25℃）であった。

<調製例 4> ポリオキシアルキレンジオール c の調製

温度計、圧力計および攪拌機を装着した内容積 1 リットルのオートクレープに 119 g (0.80 モル) の出発物質 MBI と、触媒として 1.40 g (0.024 モル) の水酸化カリウムを仕込み、窒素置換後、1 モルの出発物質 A に対して 16.2 モルのプロピレンオキシドを加え、調製例 2 と同様にして付加重合を実施し、粗製ポリオキシアルキレンジオールを得た。その後、調製例 2 と同様に後処理を実施して、860 g のポリオキシアルキレンジオール c を得た。

ポリオキシアルキレンジオール c の水酸基価は 103 mg KOH/g、B 型
10 粘度計で測定した粘度は 870 mPa・s (25℃) であった。

<調製例 5> ポリオキシアルキレンジオール d の調製

温度計、圧力計および攪拌機を装着した内容積 1 リットルのオートクレープに 119 g (0.80 モル) の出発物質 MBI と、触媒として 1.40 g (0.024 モル) の水酸化カリウムを仕込み、窒素置換後、1 モルの出発物質 MBI に対して 18.8 モルのエチレンオキシドを加え、調製例 2 と同様にして付加重合を実施し、粗製ポリオキシアルキレンジオールを得た。その後、調製例 2 と同様に後処理を実施して、770 g のポリオキシアルキレンジオール d を得た。

ポリオキシアルキレンジオール d の水酸基価は 115 mg KOH/g、B 型
20 粘度計で測定した粘度は 680 mPa・s (25℃) であった。

<調製例 6> ポリオキシアルキレンジオール e の調製

温度計、圧力計および攪拌機を装着した内容積 1 リットルのオートクレープに 222 g (1.5 モル) の出発物質 MBI と、触媒として 5.26 g (0.090 モル) の水酸化カリウムを仕込み、窒素置換後、1 モルの出発物質 MB

I に対して 7.5 モルのエチレンオキシドを加え、調製例 2 と同様にして付加重合を実施し、粗製ポリオキシアルキレンジオールを得た。その後、調製例 2 と同様に後処理を実施して、710 g のポリオキシアルキレンジオール e を得た。

- 5 ポリオキシアルキレンジオール e の水酸基価は 235 mg KOH/g、B 型粘度計で測定した粘度は 1800 mPa·s (25℃) であった。

<調製例 7> ポリオキシアルキレンジオール f の調製

- 温度計、圧力計および攪拌機を装着した内容積 1 リットルのオートクレーブに 74 g (0.5 モル) の出発物質 MBI と、触媒として 1.75 g (0.030 モル) の水酸化カリウムを仕込み、窒素置換後、1 モルの出発物質 MBI に対して 39.9 モルのエチレンオキシドを加え、調製例 2 と同様にして付加重合を実施し、粗製ポリオキシアルキレンジオールを得た。その後、調製例 2 と同様に後処理を実施して、940 g のポリオキシアルキレンジオール f を得た。

- 15 ポリオキシアルキレンジオール f の水酸基価は 59 mg KOH/g、固体 (25℃) であった。

<調製例 8> ジオール g の調製

- 攪拌装置、温度計、滴下ロート、冷却管を装備した内容積 1 リットルの 4 つ口フラスコに、2-エチルヘキシルアミン (東京化成製) 129 g (1.0 モル) を仕込み、フラスコ内を窒素で置換した。オイルバスでフラスコを 70℃ に加熱し、攪拌しながら、滴下ロートから 2-エチルヘキシルグリシジルエーテル (東京化成製) 373 g (2.0 モル) を、生成物の温度が 80℃ を超えないように、ゆっくりと滴下した。滴下終了後、オイルバスの温度を 80℃ に上げて、フラスコを 5 時間加熱した。続いて、1.33 kPa の真空度で未反

応物を減圧留去し、ジオール g を 492 g 得た (収率 98%)。ジオール g の水酸基価は、219 mg KOH/g であった。

また、比較ポリオキシアルキレンジオールとして、下記のポリオキシアルキレンジオール h ~ m を使用した。

5 ポリオキシアルキレンジオール h :

ビスフェノール A を出発物質としてプロピレンオキシドを付加した水酸基価 286 mg KOH/g、粘度 10000 mPa · s / 25℃ のポリオキシアルキレンジオール (KB-280、三井武田ケミカル製)

ポリオキシアルキレンジオール i :

- 10 ビスフェノール A を出発物質としてエチレンオキシドを付加した水酸基価 280 mg KOH/g、粘度 13000 mPa · s / 25℃ のポリオキシアルキレンジオール (BEO-4、三井武田ケミカル製)

ポリオキシアルキレンジオール j :

- 15 水酸基価 280 mg KOH/g、粘度 100 mPa · s / 25℃ のポリエチレングリコール (東京化成製 試薬)、

ポリオキシアルキレンジオール k :

水酸基価 281 mg KOH/g、粘度 70 mPa · s / 25℃ のポリプロピレングリコール (Diol-400、三井武田ケミカル製)

ポリオキシアルキレンジオール l :

- 20 水酸基価 112 mg KOH/g、室温で固体のポリエチレングリコール (東京化成製 試薬)

ポリオキシアルキレンジオール m :

水酸基価 112 mg KOH/g、粘度 70 mPa · s / 25℃ のポリプロピレングリコール (Diol-1000、三井武田ケミカル製)

表 1 および表 2 に実施例および比較例で用いたジオールを示す。

表1

ポリオキシアルキレンジオール	a	b	c	d	e	f	g
出発物質	MBI	MBI	MBI	MBI	MBI	MBI	2-EHA
付加アルキレンオキシド (wt%)	PO (100)	PO/EO (64/36)	PO (100)	EO (100)	EO (100)	EO (100)	2-EHG (100)
OHV(mgKOH/g)	188	214	103	115	235	59	219
粘度(mPa・s/25℃)	5000	4700	870	680	1800	固体	800

MBI:メチルベンゾイミダゾリジノン、2-EHA:2-エチルヘキシルアミン

PO:プロピレンオキシド、EO:エチレンオキシド

2-EHG:2-エチルヘキシルグリシジルエーテル

表2

ポリオキシアルキレンジオール	h	i	j	k	l	m
出発物質	BPA	BPA	DEG	DPG	DEG	DPG
付加アルキレンオキシド (wt%)	PO (100)	EO (100)	EO (100)	PO (100)	EO (100)	PO (100)
OHV(mgKOH/g)	286	280	280	281	112	112
粘度(mPa・s/25°C)	100000	13000	100	70	固体	150

BPA:ビスフェノール A、DEG:ジエチレングリコール、DPG:ジプロピレングリコール

PO:プロピレンオキシド、EO:エチレンオキシド

<実施例 1>

ポリウレタン樹脂（熱可塑性高分子化合物）の調製

攪拌装置、温度計、冷却管を装備した内容積 500 ミリリットルのセパラブルフラスコにポリオキシプロピレンジオール a を 100.0 重量部仕込み、窒素シール下で、140℃に加熱した。攪拌しながら、1.33 kPa の減圧下で 2 時間脱水操作を行った。内容物の水分は、200 ppm 以下であった。50℃まで温度を下げ、攪拌しながらヘキサメチレンジイソシアナート（東京化成製）50.7 重量部（NCO／活性水素モル比；index=0.9）を仕込み、触媒として DBTDL（10% トリエチレングリコールジメチルエーテル溶液）を 0.3 ミリリットル添加した。2 時間反応した後、120℃にし、更に 2 時間反応させた。室温まで冷却し、粘調液体のポリウレタン樹脂 A-1 を得た。1H-NMR により、ウレア基、アロファネート基、ビウレット基が殆ど生成していないこと、IR により、NCO 基が殆ど消失していることを確認した。得られたポリウレタン樹脂 A-1 の GPC による数平均分子量は、ポリスチレン換算で 10900 であった。結果を表 3 に示す。

<実施例 2～7>

表 3 に示すように、ポリオキシアルキレンジオール a～g、ヘキサメチレンジイソシアナートまたはノルボルネンジイソシアナート（三井武田ケミカル製）を用いて、実施例 1 と同様にして、ポリウレタン樹脂 A-2、B-1、C-1、D-1、E-1、F-1 を調製した。結果を表 3 に示す。

表3

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7
ポリウレタン樹脂	A-1	A-2	B-1	C-1	D-1	E-1	F-1
ポリオキシアルキレンジオール a	100 部	100 部					
ポリオキシアルキレンジオール b			100 部				
ポリオキシアルキレンジオール c				100 部			
ポリオキシアルキレンジオール d				100 部			
ポリオキシアルキレンジオール e						100 部	
ポリオキシアルキレンジオール f							100 部
ポリオキシアルキレンジオール g				28 部	28 部	28 部	15 部
イソシアナート(index=0.9)	HDI	NBDI	HDI	HDI	HDI	HDI	HDI
ポリウレタン樹脂の数平均分子量	10900	7700	7500	8600	9500	6100	11000
ポリウレタン樹脂中の MBI 骨格濃度(wt%)	20	19	23	11	10	19	6
ポリウレタン樹脂の性状(室温)	粘調	粘調	粘調	粘調	固体	粘調	固体
ポリウレタン樹脂の屈折率	1.517	1.516	1.517	未測定	1.497	1.517	未測定

HDI: ヘキサメチレンジイソシアナート、NBDI: ノルボルネンジイソシアナート

<比較例 1 ～ 8 >

表 4 に示すように、ポリオキシアルキレンジオール g ～ m、ヘキサメチレンジイソシアナートまたはノルボルネンジイソシアナート（NBD I、三井武田ケミカル製）を用いて、実施例 1 と同様にして、ポリウレタン樹脂 H-1、 I
5 -1、 J-1、 K-1、 L-1、 M-1 を調製した。結果を表 4 に示す。

表4

	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8
ポリウレタン樹脂	H-1	I-1	J-1	J-2	K-1	K-2	L-1	M-1
ポリオキシアルキレンジオールg							28部	28部
ポリオキシアルキレンジオールh	100部							
ポリオキシアルキレンジオールi		100部						
ポリオキシアルキレンジオールj			100部	100部				
ポリオキシアルキレンジオールk					100部	100部		
ポリオキシアルキレンジオールl							100部	
ポリオキシアルキレンジオールm								100部
イソシアナート(index=0.9)	HDI	HDI	HDI	NBDI	HDI	NBDI	HDI	HDI
ポリウレタン樹脂数平均分子量	8400	12000	9800	9200	8200	7400	12000	8700
ポリウレタン樹脂中の MBI 骨格濃度(wt%)	0	0	0	0	0	0	0	0
ポリウレタン樹脂の性状(室温)	固体	固体	粘調	粘調	粘調	粘調	固体	粘調
ポリウレタン樹脂の屈折率	1.553	1.550	1.486	未測定	1.473	未測定	未測定	未測定

HDI: ヘキサメチレンジイソシアナート、NBDI: ノルボルネンジイソシアナート

<実施例 8～17>

熱可塑性高分子組成物の調製

LABO PLASTOMILL 4C150-01 (東洋精器製) を 180℃ に温度調節し、セル内にリニアローデンシティーポリエチレン樹脂 (LLDPE) (三井化学製、エボリュース P2040) 57.6 g と実施例 1～7 で調製したポリウレタン樹脂 6.4 g (ポリエチレン樹脂に対して 10 重量%) と表 5 に示す割合で塩化リチウム (東京化成試薬) を装入し、2 軸の混練羽根の回転数 60 rpm と 40 rpm で 10 分間混練した。取り出した樹脂を SUS 製バットで延伸し、ペレット状に切断し、熱可塑性高分子組成物 P-1～P-10 を得た。

得られた熱可塑性高分子組成物のペレットとリニアローデンシティーポリエチレンとを、各々 10 g 使用し、減圧下、170℃ で 2 分間熱プレスし、厚み 0.5 mm の各シートを作製した。作製したシートについて、表面固有抵抗、水の接触角、ヘイズを測定した。結果を表 5 に示す。

15 <参考例 1>

ウレタン樹脂を添加しなかった以外は、実施例 8 と同様にして熱可塑性高分子組成物組成物 P-11 を得た。実施例 8 と同様にして厚み 0.5 mm のシートを作製し、表面固有抵抗、水の接触角、ヘイズを測定した。また、このシートの屈折率を測定し、表 3 および表 4 に記載したポリウレタン樹脂の屈折率と比較した。結果を表 6 に示す。

<参考例 2>

ウレタン樹脂を添加しなかった以外は、実施例 10 と同様にして熱可塑性高分子組成物組成物 P-12 を得た。実施例 8 と同様にして厚み 0.5 mm のシートを作製し、表面固有抵抗、水の接触角、ヘイズを測定した。結果を表 6 に

示す。

<比較例 9 ～ 17>

実施例 1 ～ 7 で調製したポリウレタン樹脂の代わりに、比較例 1 ～ 8 で調製したポリウレタン樹脂を用い、表 7 に示す割合で塩化リチウム（東京化成試薬）を用いた以外は、実施例 8 と同様にして熱可塑性高分子組成物組成物 P-13 ～ P-21 を得た。実施例 8 と同様にして厚み 0.5 mm のシートを作製し、表面固有抵抗、水の接触角、ヘイズを測定した。結果を表 7 に示す。

表5

	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17
高分子組成物	P-1	P-2	P-3	P-4	P-5	P-6	P-7	P-8	P-9	P-10
ポリウレタン樹脂	A-1	A-1	A-1	A-2	B-1	C-1	D-1	D-1	E-1	F-1
LLDPE に対する LiCl 添加量(wt%)	0.0	0.5	1.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1.0	0.0	0.0
表面固有抵抗(Ω)	8.60×10^{16}	3.22×10^{15}	5.54×10^{15}	4.56×10^{15}	1.26×10^{16}	6.79×10^{16}	1.75×10^{16}	5.16×10^9	1.30×10^{16}	7.47×10^{12}
表面疎水性($^\circ$)	95	90	90	101	101	94	92	69	97	55
ヘイズ(%)	78	78	78	75	75	91	85	86	70	90

*ポリウレタン樹脂の添加量は、LLDPE に対していずれも 10 重量%とした。

表6

	参考例1	参考例2
高分子組成物	P-11	P-12
ポリウレタン樹脂	未添加	未添加
LLDPE に対する LiCl 添加量(wt%)	0	1.0
表面固有抵抗(Ω)	1.88×10^{17}	2.00×10^{17}
表面疎水性($^{\circ}$)	103	80
ヘイズ(%)	73	74
屈折率	1.518	未測定

表7

	比較例9	比較例10	比較例11	比較例12	比較例13	比較例14	比較例15	比較例16	比較例17
高分子組成物	P-13	P-14	P-15	P-16	P-17	P-18	P-19	P-20	P-21
ポリウレタン樹脂	H-1	I-1	J-1	J-1	K-1	K-1	K-2	L-1	M-1
LLDPE に対する LiCl 添加量(wt%)	0	0	0	1.0	0	0.5	0	0	0
表面固有抵抗(Ω)	2.83×10^{16}	8.41×10^{15}	1.13×10^{17}	1.55×10^{16}	3.64×10^{16}	4.83×10^{14}	2.83×10^{16}	2.73×10^{15}	2.26×10^{16}
表面疎水性($^{\circ}$)	97	98	82	51	64	54	97	62	56
ヘイズ(%)	92	92	92	91	92	93	91	92	93

*ポリウレタン樹脂の添加量は、LLDPE に対していずれも 10 重量%とした。

表 5 および表 6 より、実施例の熱可塑性高分子組成物は、参考例の組成物と比較して、表面固有抵抗が低下すること、表面の疎水性が保たれていること、ヘイズが悪化していないこと、すなわち樹脂の透明性が保たれていることがわかる。参考例では、塩化リチウムを添加しても、表面固有抵抗が低下しないことがわかる。また、表 3 および表 4 のポリウレタン樹脂の屈折率が参考例 1 のポリエチレンの屈折率に近いものほど、熱可塑性高分子組成物とポリエチレンまたは塩化リチウム含有ポリエチレンとのヘイズの差が小さく、透明性が保たれていることがわかる。

また、表 5 ～ 7 を比較すると、比較例の高分子組成物は、表面固有抵抗の低下、表面疎水性の保持、ヘイズ保持の観点で、これらすべてを満足できるものがないことがわかる。特に、ヘイズの悪化が著しいことがわかる。

産業上の利用可能性

本発明に係る熱可塑性高分子化合物は、長期にわたり安定した帯電防止性能を示すとともに、透明性にも優れ、永久帯電防止剤として有用である。特に、高分子添加剤として熱可塑性樹脂に添加すると得られる成形物の表面固有抵抗が改善され、成形物の表面疎水性が保たれるためにベタつかず、ヘイズが悪化しない効果を奏する。また、この熱可塑性高分子化合物はアルカリ金属などの無機塩の保持性能に優れることから、この熱可塑性高分子化合物とアルカリ金属などの無機塩とを含む熱可塑性高分子組成物は透明性に優れ、帯電防止剤として有用である。

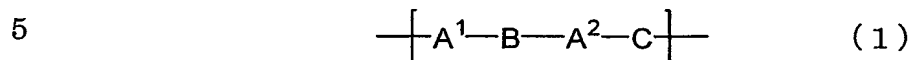
また、本発明に係る熱可塑性高分子化合物、熱可塑性高分子組成物および樹脂組成物は、上述した帯電防止剤だけでなく、種々のウレタン樹脂の分野に用いることができ、たとえば、軟質および硬質ポリウレタンフォームやエラスト

マー、塗料、シーリング材、床材、接着剤等のウレタン樹脂原料の他に、種々の樹脂の相溶化剤、分散剤、防曇剤、潤滑油、脱墨剤、界面活性剤など幅広い用途に用いることができる。

請 求 の 範 囲

1.

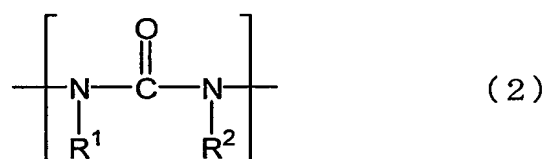
下記式 (1)



で表される繰り返し単位を有する、分子量が3000以上の熱可塑性高分子化合物であって、式(1)中において、

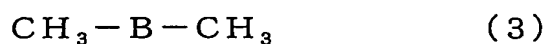
(i) 構造単位A¹およびA²は、オキシアルキレン基であり、同じであっても異なってもよく、

10 (ii) 構造単位Bは下記式(2)



(式(2)中、R¹およびR²は、それぞれ独立に炭素数1～20の炭化水素基を含む置換基であって、酸素原子、窒素原子を含んでもよく、また、R¹とR²とは互いに結合して環構造を形成してもよい。)

15 で表され、原子屈折値を用いて原子屈折の和として算出した部分構造屈折値が14～35の範囲にある構造単位であり、かつ該構造単位Bが下記式(3)



で表される化合物を形成した場合に該化合物の双極子モーメントが2.5D～5.5Dの範囲にあるような構造単位であり、

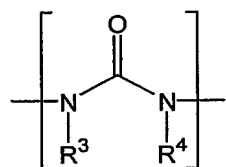
20 (iii) 構造単位Cは構造単位A¹およびA²と結合することができる2価の有機基である

ことを特徴とする熱可塑性高分子化合物。

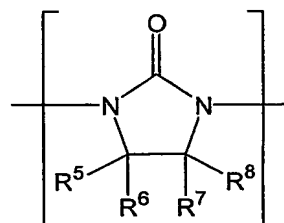
2.

前記構造単位Bが、下記式(4)～(11)で表される構造単位から選択される少なくとも1種の構造単位を含有することを特徴とする請求の範囲第1項

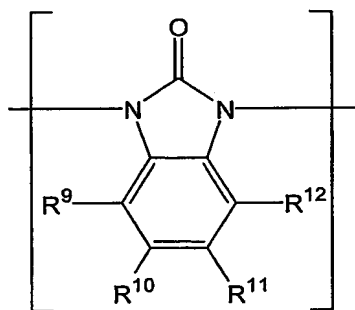
5 に記載の熱可塑性高分子化合物。



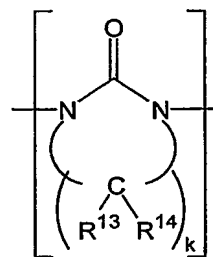
(4)、



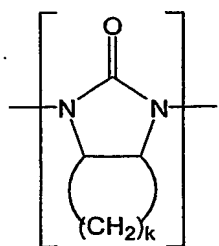
(5)、



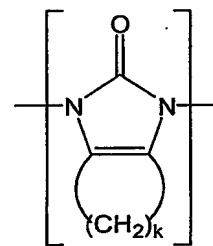
(6)、



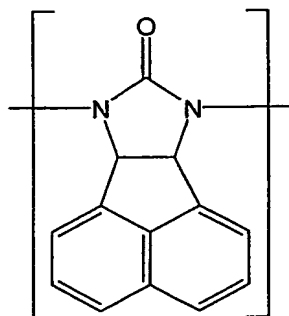
(7)、



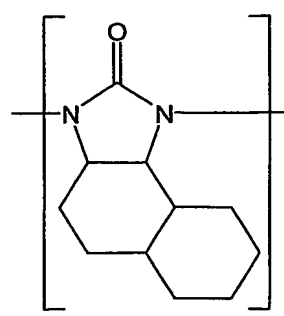
(8)、



(9)、



(10)、



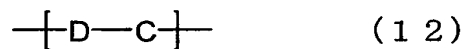
(11)

10 (式(4)中、R³およびR⁴はそれぞれ独立に炭素数1～20の炭化水素基を

含む置換基を表し、酸素原子、窒素原子を含んでもよく、式(5)中、 $R^5 \sim R^8$ はそれぞれ独立に水素原子または炭素数1～19の炭化水素基を含む置換基を表し、式(6)中、 $R^9 \sim R^{12}$ はそれぞれ独立に水素原子または炭素数1～17の炭化水素基を含む置換基を表し、式(7)中、 $R^{13} \sim R^{14}$ はそれぞれ独立に水素原子または炭素数1～19の炭化水素基を含む置換基を表し、
 5 式(7)～(9)中、 k は3または4を表す。)

3.

前記熱可塑性高分子化合物が、前記式(1)で表される繰り返し単位と下記
 10 式(12)



で表される繰り返し単位とを有する共重合体であって、式(12)中、

構造単位Cは構造単位Dならびに前記式(1)中の構造単位 A^1 および A^2 と結合することができる2価の有機基であり、

15 構造単位Dは、炭素数1～20の炭化水素基を少なくとも1つ含み、数平均分子量100～4800の炭化水素系ジオール HO—D—OH から得られる2価の基である

ことを特徴とする請求の範囲第1項に記載の熱可塑性高分子化合物。

20 4.

前記炭化水素系ジオール HO—D—OH が、炭素数3～20の1価の炭化水素基を少なくとも2つ有する櫛型ジオールであることを特徴とする請求の範囲第3項に記載の熱可塑性高分子化合物。

5.

前記構造単位Cが、ジイソシアネート化合物、ジカルボン酸、ジカルボン酸無水物、ジカルボン酸エステル、ジカルボン酸ジハロゲン化物、カーボネート化合物、ジオールおよびジオールの水酸基をハロゲンで置換したジハロゲン化合物からなる群から選択される少なくとも1種の化合物から誘導される2価の基であることを特徴とする請求の範囲第1項～第4項のいずれかに記載の熱可塑性高分子化合物。

6.

10 請求の範囲第1項～第5項のいずれかに記載の熱可塑性高分子化合物とアルカリ金属の無機塩またはアルカリ土類金属の無機塩とを含有する熱可塑性高分子組成物。

7.

15 請求の範囲第1項～第5項のいずれかに記載の熱可塑性高分子化合物または請求の範囲第6項に記載の熱可塑性高分子組成物を含む帯電防止剤。

8.

20 請求の範囲第1項～第5項のいずれかに記載の熱可塑性高分子化合物または請求の範囲第6項に記載の熱可塑性高分子組成物とポリオレフィンとからなる樹脂組成物。

9.

請求の範囲第1項～第5項のいずれかに記載の熱可塑性高分子化合物または

請求の範囲第 6 項に記載の熱可塑性高分子組成物とエチレン酢酸ビニル共重合体とからなる樹脂組成物。

1 0 .

- 5 請求の範囲第 1 項～第 5 項のいずれかに記載の熱可塑性高分子化合物または請求の範囲第 6 項に記載の熱可塑性高分子組成物とエチレン・(メタ) アクリル酸エチル共重合体とからなる樹脂組成物。

1 1 .

- 10 請求の範囲第 1 項～第 5 項のいずれかに記載の熱可塑性高分子化合物または請求の範囲第 6 項に記載の熱可塑性高分子組成物とエチレン・(メタ) アクリル酸共重合体とからなる樹脂組成物。

1 2 .

- 15 前記樹脂組成物のヘイズと該組成物に含まれる熱可塑性高分子化合物以外の樹脂成分のヘイズとの差が 5 以下であることを特徴とする請求の範囲第 8 項～第 1 1 項のいずれかに記載の樹脂組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP03/12069

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C08G18/66, C08L75/08, C08L23/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ C08G18/00-18/87, C08L1/00-101/16

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CAS (REGISTRY, CAPLUS)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 60-20981 A (Henkel KGaA), 02 February, 1985 (02.02.85), Claims; page 5, upper right column, line 7 to lower right column, line 2; examples & EP 129808 A2 & DE 3322695 A & DE 3400340 A & US 4535121 A1	1, 2, 5-12 3, 4
X Y	US 4229561 A (Schmidt et al.), 21 October, 1980 (21.10.80), Claims; examples (Family: none)	1, 2 3-12

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
16 December, 2003 (16.12.03)

Date of mailing of the international search report
24 December, 2003 (24.12.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/12069

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 51-119096 A (Oskar Schmidt), 19 October, 1976 (19.10.76), Claims; examples & AT 343911 A & BR 7601628 A & DE 2610765 A & FR 2304633 A & ZA 7601655 A & ES 446160 A & AT 205275 A & US 4091000 A & GB 1544966 A & CA 1085088 A & MX 3529 E & IT 1058448 B	1, 2 3-12
Y	JP 60-144317 A (Union Carbide Corp.), 30 July, 1985 (30.07.85), Claims; examples & FI 844942 A & DK 598484 A & NO 845004 A & ZA 8409724 A & EP 151748 A1 & ES 528675 A & BR 8406376 A & US 4496708 A & US 4568750 A & CA 1205481 A & CA 1227594 A & JP 2-49021 A & KR 9100427 B & IE 56516 B & AR 241089 A	3-12
Y	JP 2002-265557 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 18 September, 2002 (18.09.02), Claims (Family: none)	3-12
Y	JP 2000-297133 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 24 October, 2000 (24.10.00), Claims (Family: none)	3-12
Y	JP 11-343328 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 14 December, 1999 (14.12.99), Claims (Family: none)	3-12

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl⁷ C08G18/66, C08L75/08, C08L23/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl⁷ C08G18/00-18/87, C08L1/00-101/16

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAS (REGISTRY, CAPLUS)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	JP 60-20981 A (ヘンケル・コマンディットゲゼルシ ヤフト・アウフ・アクチエン), 1985. 02. 02, 特許請求の範囲, 5頁右上欄7行-右下欄2行, 実施例 &EP 129808 A2 &DE 3322695 A &DE 3400340 A &US 4535121 A1	1, 2, 5-12 3, 4
X Y	US 4229561 A (Schmidt et al.), 1980. 10. 21, 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1, 2 3-12

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

16. 12. 03

国際調査報告の発送日

24.12.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

大熊 幸治



4 J

9042

電話番号 03-3581-1101 内線 3455

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	JP 51-119096 A (オスカー・シュミット) , 1976. 10. 19, 特許請求の範囲, 実施例 &AT 343911 A &BR 7601628 A &DE 2610765 A &FR 2304633 A &ZA 7601655 A &ES 446160 A &AT 205275 A &US 4091000 A &GB 1544966 A &CA 1085088 A &MX 3529 E &IT 1058448 B	1, 2 3-12
Y	JP 60-144317 A (ユニオン、カーバイド、コーポレ ーション) , 1985. 07. 30, 特許請求の範囲, 実施例 &FI 844942 A &DK 598484 A &NO 845004 A &ZA 8409724 A &EP 151748 A1 &ES 528675 A &BR 8406376 A &US 4496708 A &US 4568750 A &CA 1205481 A &CA 1227594 A &JP 2-49021 A &KR 9100427 B &IE 56516 B &AR 241089 A	3-12
Y	JP 2002-265557 A (三井化学株式会社) , 2002. 09. 18, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	3-12
Y	JP 2000-297133 A (三井化学株式会社) , 2000. 10. 24, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	3-12
Y	JP 11-343328 A (三井化学株式会社) , 1999. 12. 14, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	3-12